Über die bei der

Oxydation von Aceton mit Salpetersäure entstehenden Körper,

insbesondere über ein

Condensationsprodukt derselben mit Ammoniak

und seine Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Theodor Herzog

aus Rottweil.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen 1897.

Buchdruckerei von G. Schnürlen.

Von der Fakultät angenommen am 21. Juli 1897.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0110

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Hell im Laboratorium für organische und synthetische Chemie der Kgl. Technischen Hochschule zu Stuttgart begonnen und im chemischen Institut der Universität Tübingen unter Professor Dr. Freiherr v. Pechmann zu Ende geführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Professor Dr. Hell und Professor Dr. Freiherr v. Pechmann meinen herzlichsten Dank abzustatten.

Besonders fühle ich mich Herrn Professor Dr. Hell verpflichtet, welcher mir während meiner ganzen Studienzeit ein reges Interesse entgegenbrachte und besonders bei dieser Untersuchung mit Rat und That zur Seite stand.

Im Laboratorium für allgemeine Chemie der Kgl. Technischen Hochschule zu Stuttgart waren früher verschiedene Arbeiten über die Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone unternommen worden. Sie erstreckten sich insbesondere auf den Nachweis der hiebei entstehenden Nitrile. Die letzte Arbeit[1]) behandelte spezieller die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton.

Da das Studium der Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf letzteren Körper sich als höchst interessant erwiesen hatte, versuchte ich auf Anregung meines hochverehrten Herrn Lehrers, Professor Dr. Karl Hell auch Diketone, speziell das β-Diketon, Acetylaceton $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$ der Einwirkung von Salpetersäure zu unterwerfen.

Es lag die Vermutung nahe, es möchte dieses Diketon bei Behandlung mit Salpetersäure analoge Einwirkungsprodukte wie das Aceton bilden und es könnte auf diesem Wege vielleicht Licht in die jedenfalls sehr komplizierten Reaktionsvorgänge gebracht werden.

Leider blieben diese Versuche ohne Erfolg, weil die Ausbeuten, welche schon bei den Versuchen mit Aceton sehr geringe waren, bei Acetylaceton noch schlechter ausfielen. Es scheint, dass dieser Körper, weil er an sich schon eine kompliziertere Verbindung darstellt, sich der Salpetersäure gegenüber anders verhält, dass er weniger fassbare Reaktionsprodukte mit derselben liefert, indem er leichter eine weitgehende Zersetzung durch sie erleidet.

---

[1]) Hell und Apetz, Ber. XXVII. pag. 933.

Nach langwierigen Versuchen, die sich nebenbei auch auf die Darstellung des Acetylacetons[1]), das ich durchweg für meine Untersuchungen selbst herstellte, erstreckten, indem ich die Ausbeuten an diesem Körper zu steigern suchte, entschloss ich mich auf die oben angeführte Arbeit von Hell und Apetz zurückzugreifen, um dieselbe durch eingehendes Studium einiger noch nicht näher untersuchter Verbindungen womöglich weiter auszubauen.

Diese Forscher hatten im Gegensatz zu dem älteren Verfahren von Hell und Kitrosky[2]), welche verdünnte Salpetersäure auf Aceton unter Erwärmung einwirken liessen, Aceton unter Kühlung mit konzentrierter rauchender Salpetersäure behandelt. Als Einwirkungsprodukt erhielten sie beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Eiswasser ein mehr oder weniger hellgefärbtes Öl. Dasselbe sank in Wasser unter. Bei längerer Berührung mit Wasser zeigte es eine grosse Zersetzlichkeit. Es wurde deshalb möglichst rasch mit wenig Wasser gewaschen, um von dem anhaftenden Aceton und Salpetersäure befreit zu werden, und dann in überschüssiges wässriges Ammoniak gegossen. Das Öl löst sich darin unter starker Erwärmung auf, welche schliesslich bei ungenügender Kühlung ein lebhaftes bis zu explosionsartigen Erscheinungen sich steigerndes Aufkochen der Flüssigkeit hervorrufen kann. Die Reaktion geht je nach der Jahreszeit rascher oder langsamer vor

[1]) Bei der Darstellung des Acetylacetons arbeitete ich zuerst nach dem einfacheren Verfahren, welches Claisen und Erhard, Ber. XXII, pag. 1009, vorschlagen an Stelle der umständlichen Methode von A. Combes, Annal. Chim. Phys. 1887, pag. 199, vgl. Gustavson, Journal für prakt. Chemie 37, pag. 108, und später nach der Vorschrift von Zedel, Ber. XXII, pag. 1009, welcher das Verfahren von Claisen und Erhard dahin modificierte, dass er statt Natriumäthylat metallisches Natrium in feiner Drahtform zur Anwendung brachte, eine Methode, welche der Hauptsache nach auch die Farbwerke Höchst, Ber. XXIII, Ref. pag. 40, als vorteilhaft anführen. Bessere Ausbeuten, als dieses Verfahren giebt (50—60% des angewandten Acetons), erhielt ich nicht.

[2]) Hell und Kitrosky, Ber. XXIV, pag. 980.

sich. Ist dieselbe vorüber, so hat man eine braunrote Lösung vor sich. Aus derselben scheiden sich bei längerem Stehen feine, metallisch glänzende Blättchen aus, deren Menge sich beim Eindampfen der Lösung vermehrt.

Dieses Condensationsprodukt ergab gereinigt und der Elementaranalyse unterworfen Resultate, welche den Formeln $C_{24} H_{22} N_{18} O_6$ oder $C_{24} H_{20} N_{18} O_5$ entsprechen, die sich nur durch die Differenz von einem Molekel Wasser unterscheiden.

Bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge trat Grünfärbung ein, aber es war weder eine Lösung der Verbindung noch Ammoniakentwicklung bemerkbar.

Mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr über 150° erhitzt trat Zersetzung ein und es konnten in der mehrmals mit Wasser aufgenommenen und eingedampften Lösung des verkohlten Rückstandes Krystalle von Chlorammonium nachgewiesen werden. Also fand erst unter Druck und bei höherer Temperatur Abspaltung von Ammoniak statt.

Zur weiteren Charakterisierung dieser interessanten, durch ihren Stickstoffgehalt ausgezeichneten Verbindung wurde dieselbe der Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid unterworfen und es wurde ein Acetylderivat des Körpers erhalten, indem unter Salzsäureabspaltung zwei Acetylgruppen eingetreten waren.

Merkwürdiger Weise war die Einwirkung des Benzoylchlorids eine stärkere und vollständigere. Die Elementaranalyse ergab nämlich ein Resultat, das auf den Eintritt von drei Benzoylgruppen schliessen liess, was durch wiederholte genaue Untersuchungen auch bestätigt wurde.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Körper wurde ein Produkt erhalten, in welches ebenfalls drei Nitrogruppen eingetreten waren, während bei der Einwirkung von Brom auf die Ammoniakverbindung, eine Reaktion, die im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von ca. 100° vorgenommen wurde, verschieden hoch bromierte

Körper zu entstehen schienen. Die Analyse sprach übrigens für die Substituierung von 8 Wasserstoffatomen durch Brom.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 auf die Ammoniakverbindung wurde eine eigentümliche Beobachtung gemacht. Als der Rückstand, welcher hinterblieb, wenn das Ammoniakprodukt mehrere Male mit Salpetersäure von obenerwähnter Konzentration auf dem Wasserbad vorsichtig abgedampft, wiederholt mit Wasser aufgenommen und konzentriert wurde, trat eine Braunfärbung auf, welche allmählich durch Rotbraun in Rot übergieng. Durch längeres Behandeln in dieser Art wurde die Färbung immer reiner und intensiver, bis ein prächtiges Granatrot erreicht war. Durch Zusatz von Alkalien schlug die Färbung in ein schönes Dunkelblau um, während durch Zugabe von Säuren die rote Färbung wieder hergestellt wurde. Beim vorsichtigen Einengen der Lösung schieden sich centrisch angeordnete, derbe Kryställchen ab.

Dieser Farbstoff oder merkwürdig gefärbte Körper, der vielleicht der aromatischen Reihe angehören konnte, war nicht weiter untersucht worden.

Ich unternahm es nun, ihn eingehender zu studieren und womöglich seine Konstitution festzustellen.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Vor allem suchte ich die Ausbeute an Ammoniakprodukt zu verbessern. Diese war eine höchst geringe. Bei der Oxydation des Acetons mit Salpetersäure wurde immer mit Portionen von 10 gr Aceton auf 10 gr rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,5 gearbeitet. Das Aceton wurde oben durch den Rückflusskühler zu der Salpetersäure gegeben, welche sich in einem grösseren Rundkolben befand, für dessen Kühlung durch kaltes Wasser gesorgt war. Sobald der erste Tropfen Aceton zu der Salpetersäure gelangt, wird durch ein knisterndes Geräusch die äusserst heftige Reaktion eingeleitet. Sie verläuft unter lebhaftem Aufsieden der Flüssigkeit, unter

Ausstossen von roten Dämpfen und muss wiederholt durch starkes Kühlen gemässigt werden. Wenn dieselbe vorüber ist und das Reaktionsgemisch sich genügend abgekühlt hat, wird es in Eiswasser gegossen, wo sich dann das oben angeführte Öl abscheidet, dessen Menge ungefähr sieben Cubikcentimeter beträgt. Wegen der grossen Zersetzlichkeit, die dasselbe bei längerer Berührung mit Wasser zeigte, wurde es immer mit möglichst wenig Wasser von der beigemischten überschüssigen Salpetersäure und dem Aceton befreit und dann in der erwähnten Weise mit Ammoniak zusammengebracht.

Ein auf diese Art in Portionen von 10 gr verarbeitetes Kilogramm Aceton lieferte etwa 60 gr ungereinigtes Ammoniakprodukt, eine Ausbeute, die viel zu wünschen übrig liess, um so mehr als sie beim Umkrystallisieren noch erheblich zusammenschrumpfte.

Ich versuchte nun durch Anwendung anderer Mengenverhältnisse von Aceton und Salpetersäure die Resultate günstiger zu gestalten, kam aber doch wieder auf das anfänglich eingehaltene Verhältnis zurück. Weniger als 10 gr Aceton etwa 5 gr zu verwenden, war zu umständlich und zeitraubend, ohne erhebliche Vorteile zu bieten. Mit mehr als 10 gr etwa mit 20 gr Aceton war wegen der Heftigkeit der Reaktion nicht gut zu operieren. Es war schwer, die zweite Portion — das ganze Quantum kann nicht leicht auf einmal zugegeben werden — ohne grossen Verlust an Material sofort nach Eintritt der Reaktion in den Kühler einzuführen. Wartet man aber mit der Zugabe, bis die lebhafteste Einwirkung vorüber ist, so tritt sehr häufig dieser zweite Teil des Acetons gar nicht mehr in Reaktion und die Ausbeute wird entsprechend geringer. Die komplizierte Vorrichtung, welche oben an dem Kühler angebracht werden musste, damit das Aceton bei der heftigen Reaktion nicht aus demselben herausgeschleudert werde, erschwerte ihrerseits wieder die rasche Einführung der Portionen. Überdies ist die Einwirkung bei dem Mengenverhältnis 10 : 10 schon

derartig stürmisch und nimmt bei grösseren Quantitäten noch zu, so dass es schon aus diesem Grunde ratsam war, Portionen von 20 gr nicht anzuwenden, vollends da die Resultate sich nicht günstiger, häufig aber schlechter gestalteten.

Ich untersuchte nun, ob etwa ein anderes Kühlverfahren während der Reaktion die Ausbeute vorteilhaft beeinflussen könnte.

Bei zu starker Kühlung mit Eis fand eine Einwirkung entweder gar nicht statt oder schlief die Reaktion ein.

Ich kühlte deshalb zu Anfang, wenn die Reaktion am heftigsten war, mit Eiswasser und wechselte, sobald dieselbe ruhiger verlief, das erste Kühlgefäss gegen ein anderes um, welches mit Wasser von ca. 18° gefüllt war. So versuchte ich die Reaktion in mässigem Verlauf möglichst lange hinzuhalten, ohne aber meine Hoffnung, bessere Resultate zu erhalten, erfüllt zu sehen.

Auch Versuche mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration oder die Anwendung geringerer Quantitäten derselben im Verhältnis zum Aceton, waren ohne Erfolg, so dass ich auf die Menge von 10 gr und die vorher angewandte Säure vom spezifischen Gewicht 1,5 zurückkam.

Der Ersatz von verdünntem Ammoniak durch konzentriertes schien anfangs zu besseren Resultaten zu führen, es stellte sich aber heraus, dass der voluminösere Niederschlag, als welcher sich die Ammoniakverbindung bei dieser Behandlungsweise abschied, mich irregeführt hatte. Ein gehöriger Überschuss von Ammoniak muss vorhanden sein, um die Ausbeute an Ammoniakprodukt nicht zu beeinträchtigen, die Konzentration ist unwesentlich; zu grosse Konzentration steigert höchstens den Reaktionsvorgang in unangenehmer Weise.

Hell und Apetz hatten nun früher festgestellt, dass das Öl, welches Sandmeyer[1]) bei ähnlicher Behandlung

[1]) Sandmeyer, Ber. XX, pag. 639.
Claisen, Ber. XX, pag. 252.

des Acetons erhalten hatte, nicht wesentlich von dem auf ihre Weise dargestellten Körper verschieden sein könne.

Sandmeyer hatte Aceton der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen. Er leitete in Aceton Salpetrigsäureanhydrid ein oder versetzte ein gleiches Volumen Aceton mit demselben Volumen kondensierter Stickstoffoxyde, welche er durch langsames Einträufeln von konzentrierter Zuckerlösung in heisse Salpetersäure entwickelt und in einer gut gekühlten Vorlage kondensiert hatte. Durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser hatte er ebenfalls ein Öl erhalten und besonders seine Spaltungsprodukte durch Wasser und Salzsäure studiert.

Beim Behandeln dieses Öles mit Ammoniak stellte es sich heraus, dass sich aus demselben auf diese Weise das gleiche Kondensationsprodukt $C_{24}\,H_{22}\,N_{18}\,O_6$ freilich in bedeutend geringeren Mengen, erhalten liess. Behandelte man aber eine Portion Aceton, die mit salpetriger Säure gesättigt war, nachträglich noch nach unserer Methode mit konzentrierter rauchender Salpetersäure, so lieferte das entstandene Öl mit Ammoniak zusammengebracht entschieden bessere Ausbeuten an Ammoniakverbindung.

Nach verschiedenen diesbezüglichen Versuchen schien mir folgendes Verfahren die befriedigendsten Resultate zu liefern:

20 gr Aceton wurden mit Salpetrigsäureanhydrid gesättigt, welches durch gelindes Erwärmen von arseniger Säure in Stücken von Erbsengrösse mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3 entwickelt wurde. Das Aceton färbt sich zunächst hellgrün, dann dunkelblau, worauf diese Farbe in hellgelb umschlägt. Ein bis zu diesem Farbenumschlag mit salpetriger Säure behandeltes Aceton erwies sich für meine Zwecke als am brauchbarsten. Auf ein zu lange der Einwirkung von salpetriger Säure ausgesetztes Aceton wirkt die Salpetersäure nur träge oder gar nicht ein und das Öl, das man erhält giebt mit Ammoniak die schlechten Ausbeuten des Sandmeyerschen Öles, welches zwar an Menge das durch doppelte Oxy-

dation erhaltene übertrifft, aber die Ammoniakverbindung in geringer Menge liefert.

Selbstverständlich muss bei dem Einleiten des Salpetrigsäureanhydrids für Kühlung des Acetons gesorgt werden, da sich dasselbe stark erhitzt.

Um das vorherige Behandeln mit salpetriger Säure, das bei den kleinen Portionen viel Zeit beanspruchte, zu vereinfachen, versuchte ich, grössere Quantitäten Aceton 100—200 gr auf einmal mit salpetriger Säure zu sättigen. Es zeigte sich aber, dass dies nicht vorteilhaft war, da die Ausbeuten dadurch wieder schlechter wurden.

Ich half mir dadurch, dass ich eine Reihe kleiner Kölbchen, welche je mit 20 gr Aceton beschickt waren, an einander schaltete, wodurch sowohl das Salpetrigsäureanhydrid vollständiger ausgenützt wurde, als auch das Arbeiten ein einfacheres und schnelleres war.

Das so vorbereitete Aceton wurde dann nach alter Weise mit 10 gr rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 oxydiert; mehr als 10 gr Säure anzuwenden, erwies sich als überflüssig.

Auf diese Weise konnte die Ausbeute an Ammoniakverbindung von 60 gr auf 70 im günstigsten Falle 80 gr pro Kilogramm Aceton gesteigert werden.

Es scheinen übrigens so verschiedene Faktoren auf das Gelingen der Reaktion beeinflussend einzuwirken, dass oft bei ganz gleicher Behandlung und gleichem Material die Ausbeuten bedeutend schwankten. Auch die durchschnittliche Ausbeute, welche man nach diesem Verfahren bei einiger Fertigkeit im Arbeiten erzielt, etwa 7% des angewandten Acetons, muss als höchst unbefriedigend bezeichnet werden.

Was das Aceton betrifft, so lieferte das sehr reine aus der Bisulfitverbindung dargestellte Aceton die besten Resultate. Das gewöhnliche von Kahlbaum bezogene Aceton vom Siedepunkt 56—58°, welches ich meist verwendete, muss vor dem

Rectifizieren mehrmals scharf über Chlorcalcium getrocknet werden; die letzten Spuren von Wasser entfernte ich durch Abdestillieren über metallischem Natrium. Die kleinste Beimengung von Wasser hat eine Verschlechterung der Ausbeute zur Folge.

Besonders ist es die Witterung, welche von grossem Einfluss auf die Oxydationsarbeit ist. Kühle, besonders winterliche Temperatur ist für dieselbe günstig, während warmes Wetter die Operation sehr erschwert, indem es die Heftigkeit der Reaktion steigert. Infolge dessen verdampft jedenfalls viel Aceton, ehe es zur Wirkung kommen kann, auch geht beim Eingeben der zweiten Portion wegen des raschen Eintritts der Reaktion manches verloren, weil trotz aller Vorsichtsmassregeln das Herausschleudern aus dem Kühler nicht ganz vermieden werden kann. Im Sommer tritt der Übelstand hinzu, dass bei längerem Arbeiten die Augen durch die ausgestossenen Dämpfe angegriffen werden und infolge dessen Entzündungserscheinungen auftreten können.

Das Öl selbst wirkt stark ätzend auf die Haut und verursacht unter Umständen nicht ungefährliche Brandwunden. Auch das mit Salpetrigsäureanhydrid gesättigte Aceton besitzt ätzende Eigenschaften. Es muss Sommers möglichst rasch weiteroxydiert werden, andernfalls es sich unter allmählich immer stärker werdender Erwärmung explosionsartig zersetzt. Der zurückbleibende verkohlte Rückstand riecht stark nach Acetamid.

Was die Reinigung des Ammoniakprodukts anbetrifft, so fand ich es am zweckmässigsten, die ersten Krystallisationen, welche relativ wenig Verunreinigungen enthalten, für sich zuerst aus Eisessig nach längerem Digerieren mit Tierkohle umzukrystallisieren. Die erste Krystallisation ist dann meist schon so rein, dass es nur noch eines einmaligen Umkrystallisierens aus Alkohol mit Tierkohle bedarf, um den Körper in Form feiner, hellgelber, metallisch-glänzender Blättchen von einem ungenauen Schmelzpunkt bei ca. 232° zu erhalten. Die Eisessigmutter-

lauge wurde mit Wasser versetzt, worauf sich das noch in Lösung befindliche Ammoniakprodukt als gelbbraunes Pulver abschied, welches dann je nach der Reinheit nochmals mit Tierkohle in Eisessiglösung behandelt oder sogleich der letzten Krystallisation aus Alkohol unterworfen wurde.

Schwieriger ist es, die zweiten respektive dritten Krystallisationen der Ammoniakverbindung, welche durch Eindampfen der ammoniakalischen Mutterlaugen gewonnen wurden, auf den nötigen Punkt der Reinheit zu bringen. Diese letzten Fraktionen sind immer mehr durch humusartige Substanzen verunreinigt. Sie konnten nur durch wiederholtes Digerieren in Eisessiglösung mit Tierkohle, ein Verfahren, das oft 8—9 Stunden lang fortgesetzt wurde, durch Ausfällen mit Wasser und je nachdem durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig mit Tierkohle so weit gebracht werden, dass sie zuletzt aus Alkohol umkrystallisiert die gewünschte Reinheit zeigten.

Ich unterwarf den Körper zu wiederholten Malen der Elementaranalyse, erhielt aber nur Resultate, welche für die eine Formel sprechen. Ein Körper von der Formel $C_{24}\ H_{22}\ N_{18}\ O_6$ verlangt eine prozentische Zusammensetzung von:

C.	H.	N.
43,77	3,34	38,30

Ich erhielt unter anderem folgende Resultate:

C.	H.	N.
43,79	3,11	38,38
43,76	3,24	38,42
43,80	3,31	38,39

Wie im Vorhergehenden erwähnt wurde, erhielt mein Vorgänger beim Analysieren dieses Körpers Zahlenwerte, welche noch eine andere durch ein Minus von einem Molekel Wasser sich unterscheidende Formel zuliessen.

Ehe ich nun zur näheren Untersuchung des gefärbten Körpers übergehe, möchte ich eines Produkts Erwähnung thun,

das neben der oben besprochenen Ammoniakverbindung bei der Kondensation des Öles mit Ammoniak freilich in noch bedeutend geringerer Menge zu entstehen scheint und jedenfalls seiner Zusammensetzung nach in naher Beziehung zu unserem Hauptkondensationsprodukt stehen muss.

Hatte das Einengen der Mutterlaugen der Ammoniakverbindung einen bestimmten Grad erreicht, so trat unter Gasentwicklung Zersetzung ein und schliesslich hinterblieb eine braune, harzige Masse, aus welcher sich durch Anreiben mit Wasser und Behandeln mit Säure ein dunkelbrauner, humusartiger Körper isolieren liess, welcher aber vorerst nicht berücksichtigt wurde. Als ich mit der Zeit ein grösseres Quantum der erwähnten Mutterlaugen beieinander hatte, konzentrierte ich dieselben vorsichtig, bis die beginnende Gasentwicklung den Anfang der Zersetzung anzeigte. Ich versuchte nun dieser Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther etwa vorhandene andere Kondensationsprodukte zu entziehen.

Es gelang mir auch wirklich durch öfteres Ausschütteln mit Äther einen weiteren Körper zu isolieren.

Beim Abdestillieren der ätherischen Lösung hinterblieb eine braungefärbte, ölige Flüssigkeit, aus welcher sich bei längerem Stehen in der Kälte oder beim Zutröpfeln von wenig kaltem Wasser ein hellgelber, körnig-krystallinischer Körper abschied. Leider war die Quantität des durch Äther extrahierten Öles nicht bedeutend und die abgeschiedenen Krystalle machten nur einen Bruchteil desselben aus. Da aber eine nähere Charakterisierung des Körpers vielleicht Aufschluss über den ganzen Kondensationsvorgang geben konnte, versuchte ich doch, denselben so weit wie möglich zu studieren.

Nachdem die Krystalle durch scharfes Absaugen und Waschen mit wenig Äther von der anhaftenden öligen Mutterlauge befreit waren, wurden sie in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle auf dem Wasserbad behandelt. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung krystallisierte der Körper

in schwefelgelben, kugelig-vereinigten Nädelchen aus, welche bei 194—195° schmolzen. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser, in welchem sich der Körper erst in der Siedehitze löst und beim Erkalten in langen, strohgelben Nadeln auskrystallisiert, wurde der Schmelzpunkt nicht mehr verändert. In Ammoniak erwies sich der Körper als schwer löslich, auch schied er sich unverändert in der Kälte wieder ab. Beim vorsichtigen Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert der Körper beinahe unzersetzt in feinen, weissen, flaumartigen Krystallen, welche denselben Schmelzpunkt wie die gelben zeigen.

Die Verbrennung dieser Substanz lieferte folgende Resultate:

C.	H.	N.
33,25	4,58	38,98
33,07	4,50	39,07

Diese zwar übereinstimmenden Ergebnisse liessen sich schwer mit einer Formel in Einklang bringen. Am ehesten nähern sie sich den Formeln:

1) $C_{24} H_{34} N_{24} O_{14}$ und
2) $C_{24} H_{34} N_{24} O_{13}$,

welchen die prozentische Zusammensetzung:

	C.	H.	N.	O.	
1)	32,6	4,0	38,0	25,4	und
2)	33,25	3,92	38,81	24,02	

entspricht.

Der Kondensationsprozess, durch welchen aus dem Öl und Ammoniak der Körper $C_{24} H_{22} N_{18} O_6$ entsteht, wurde von Hell und Apetz[1]) folgendermassen zu erklären gesucht.

Sie hatten auf Grund ihrer Untersuchungen mit Recht angenommen, dass beide Methylgruppen des Acetons bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure eine Veränderung erleiden, und dass infolge dessen in nicht geringer

[1]) Hell und Apetz, Ber. XXVII, pag. 933.

Menge der Aldehyd CHO—CO—CH=NOH entstehe, der dann seinerseits mit Ammoniak in Wechselwirkung trete.

Behrend und Schmitz[1]) hatten fast zu gleicher Zeit Aceton auf eine später auszuführende Weise mit Salpetersäure behandelt und dabei wahrscheinlich ein sehr ähnlich zusammengesetztes Öl erhalten. Sie hatten dasselbe näher studiert und waren zu dem Schluss gelangt, dass bei dem Oxydationsvorgang sich eine Verbindung CH_3—CO—C (ONO) (NOH) bilde.

Geleitet durch die nicht unwahrscheinliche Annahme, dass bei dem Kondensationsprozess nicht nur der Isonitrosoaldehyd CHO—CO—CH=NOH, sondern auch die Behrend'sche Verbindung CH_3—CO—C (ONO) (NOH) beziehungsweise die durch Ammoniak daraus hervorgegangenen Verseifungsprodukte:

CH_3—CO—C (OH) (NOH) oder CH_3—CO—C (NH_2) (NOH)

in Reaktion träten, stellten Hell und Apetz folgende plausible Schemate auf:

I. $6\ CHO—CO—CH=NOH = C_{18}\ H_{18}\ N_6\ O_{18}$
$+\ 2\ CH_3—CO—C(OH)=NOH = C_6\ H_{10}\ N_2\ O_6$
$+\ 10\ NH_3 = \quad H_{30}\ N_{10}$
$C_{21}\ H_{58}\ N_{18}\ O_{24}$
$-\ 18\ H_2O = \quad H_{36} \quad O_{18}$
$C_{24}\ H_{22}\ N_{18}\ O_6$

II. $6\ CHO—CO—CH=NOH = C_{18}\ H_{18}\ N_6\ O_{18}$
$+\ 2\ CH_3—CO—C(NH_2)=NOH = C_6\ H_{12}\ N_4\ O_4$
$+\ 8\ NH_3 = \quad H_{24}\ N_8$
$C_{24}\ H_{54}\ N_{18}\ O_{22}$
$-\ 16\ H_2N = \quad H_{32} \quad O_{16}$
$C_{24}\ H_{22}\ N_{18}\ O_6$

Beidemal gelangt man zu völliger Übereinstimmung mit den Formeln, welche die analytischen Ergebnisse verlangen.

[1]) Behrend und Schmitz, Ber. XXVI, pag. 626,
Behrend und Schmitz, Annal. d. Chem. 277, pag. 310.

Die Erfahrungen sowohl von Hell und Apetz, als auch von Behrend und Schmitz und Behrend und Tryller[1]) führen zu dem Schlusse, dass das Öl ein Gemisch verschiedenartiger Körper darstellt, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure auf Aceton entstehen. Je nach dem Verfahren, das die betreffenden Forscher bei der Oxydation anwandten, mag der eine oder andere der genannten Körper in grösserer oder geringerer Menge entstehen. Jedenfalls sind die festgestellten Verbindungen nicht die einzigen und es können desshalb bei dem Kondensationsvorgang mit Ammoniak ausser unserem Körper noch andere Kondensationsprodukte auftreten, die der Behrend'schen Verbindung oder ähnlichen Oxydationsstufen des Acetons ihre Entstehung verdanken.

Nimmt man z. B. an, dass neben den aufgezählten Körpern in dem Öl eine Verbindung von der Zusammensetzung $CH_3—CO—C(NO)(NOH)$ sich befinde, so könnte dieselbe mit Ammoniak nach folgendem Schema reagieren:

$$8\ CH_3—CO—C(NO)(NOH) = C_{24}H_{32}N_{16}O_{24}$$
$$+\ 8\ NH_3 = \underline{H_{24}N_8}$$
$$C_{24}H_{56}N_{24}O_{24}$$
$$-\ 11\ H_2O = \underline{H_{22}O_{11}}$$
$$C_{24}H_{34}N_{24}O_{13}$$

Es würde so ein Kondensationsprodukt entstehen, dessen Formel eine prozentische Zusammensetzung verlangt, welche mit meinem analytischen Resultate im Einklang steht.

Ich versuchte den Körper mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, um durch eine vielleicht entstehende Säure Aufschluss über die Konstitution dieses Kondensationsprodukts zu erhalten. Bei der geringen Substanzmenge, die mir zur Verfügung stand, kam ich zu keinem befriedigenden Resultat.

Merkwürdig und nicht ohne Bedeutung für die Beurteilung des Körpers, ist der Umstand, dass die ölige Mutterlauge

[1]) Behrend und Tryller, Annal. d. Chem. 283, pag. 209 u. ff.

desselben, aus welcher sich bei längerem Stehen im Vacuumexsiccator keine Krystalle mehr ausschieden, sich in Ammoniak in beinahe gleicher Weise, wie das bei der Oxydation erhaltene Öl, doch ohne heftige Reaktionserscheinungen löst. Aus dieser ebenfalls rotbraunen Lösung schied sich in geringen Mengen ein hellgelber, flockiger Niederschlag ab. Nach demselben Verfahren wie das eigentliche Ammoniakprodukt aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert, stellt der Körper hellgelbe, büschelförmig vereinigte Nädelchen dar, welche bei ca. 228—230° schmelzen. Ich versuchte durch wiederholtes Umkrystallisieren die charakteristischen Blättchen unserer Ammoniakverbindung zu erhalten. Es gelang nicht, auch der Schmelzpunkt blieb schwankend zwischen 228—230°. Der Körper dürfte übrigens der Hauptsache nach aus dem gewöhnlichen Ammoniakprodukt bestehen, dem er in den Löslichkeitsverhältnissen ganz gleicht. Der niedrigere Schmelzpunkt und die andere Krystallform sind wohl durch hartnäckig anhaftende Beimengungen, vielleicht durch das vorhin besprochene andere Kondensationsprodukt verursacht. Die geringe Quantität des Körpers liess mich von der weiteren Untersuchung desselben Abstand nehmen.

Der gefärbte Körper.

Der gefärbte Körper wurde gewonnen, indem man die Ammoniakverbindung in der Regel vier Mal mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,33 auf dem Wasserbad abdampfte. Bei der ersten und zweiten Behandlung in der Art war stets eine starke Reaktion bemerkbar. Unter lebhaftem Aufschäumen wurden rote Dämpfe ausgestossen und es war eine sorgfältige Überwachung der Operation geboten, um Substanzverlust zu vermeiden. Später verläuft die Reaktion ganz ruhig.

Der Reaktionsrückstand stellt einen gelben bis braunen Körper dar, welcher sich zum grössten Teil in Wasser sehr leicht löst. Beim wiederholten Aufnehmen mit Wasser und

Eindampfen der Lösung, färbt sich diese immer schöner rot, bis schliesslich eine prächtige, granatrote Farbe entsteht, durch welche besonders die alkoholische Lösung ausgezeichnet ist.

Durch Zugabe von Alkalien schlägt diese Farbe in ein schönes Dunkelblau um, dessen reiner Ton ein vorzügliches Zeichen für den Reinheitsgrad des Farbstoffs ist. Sobald derselbe noch nicht vollständig entwickelt oder durch irgend welche Beimengung verunreinigt ist, zeigt das Blau einen Stich ins Grüne, während beim Rot der Unterschied zwischen den Nüancen schwerer bemerkbar ist.

Wird die wässerige Lösung des reinen Farbstoffs auf dem Wasserbad vorsichtig bis zur Bildung einer Krystallhaut konzentriert, so scheiden sich beim Erkalten und längeren Stehen kleine körnige, zu kugeligen Gebilden vereinigte Krystalle aus. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge derselben kann noch eine Krystallisation gewonnen werden.

Der Farbstoff stellt im trockenen Zustand ein rotbraunes, körniges Pulver dar. Er zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt und zersetzte sich unter lebhafter Gasentwicklung zwischen 193—195°.

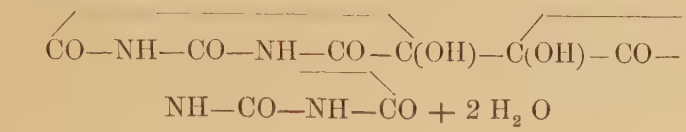
Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

C.	H.	N.
40,12	2,26	20,56
40,04	2,23	20,57

Eine Formel war auf Grund dieser Ergebnisse, deren Richtigkeit weitere Analysen bestätigten, nicht aufzustellen. Wie wir später sehen werden, war eine Übereinstimmung mit einer Formel schlechterdings unmöglich.

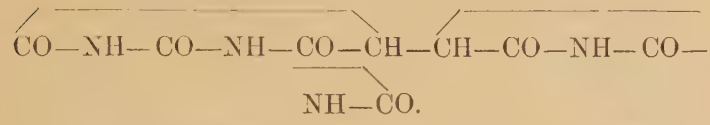
Seinem Verhalten nach konnte ich annehmen, dass der Körper nicht wie früher vermutet worden war, der aromatischen Reihe angehöre, sondern dass er entschieden aliphatischer Natur sei und seiner Zusammensetzung nach wahrscheinlich ein Glied der interessanten Familie der Harnstoffderivate oder der Harnsäuregruppe darstelle.

Das einfachste Atomverhältnis, welches sich aus der gefundenen prozentischen Zusammensetzung ergab, erinnerte an Verbindungen wie das Alloxantin, $C_8 H_6 N_4 O_8 + 2 H_2 O$, ein Diuröid von der Formel:



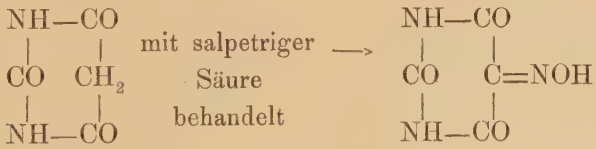
oder an die Hydurilsäure

$$C_8 H_6 N_4 O_6 (+ H_2 O \text{ u. } + 2 H_2 O),$$



Auch an die Purpursäure liesse sich denken mit der Formel $C_8 H_5 N_5 O_6$, für welche die schöne Rotfärbung sprechen würde.

Ebenso liessen sich Körper in Betracht ziehen, wie sie bei der Harnsäuresynthese von Emil Fischer als Zwischenprodukte entstehen, die aus dem Malonylharnstoff, der Barbitursäure, durch Behandeln mit salpetriger Säure entstehende Violursäure, $C_4 N_3 H_3 O_4$,



Barbitursäure — Violursäure

aus welcher dann das Uramid, die Pseudoharnsäure und zuletzt durch innere Anhydridbildung die Harnsäure entsteht.

Bei dem Versuche, den näheren Zusammenhang dieses Körpers mit derartigen Verbindungen experimentell festzustellen, schrumpfte mein Farbstoffvorrat rasch zusammen. Der krystallisierte Farbstoff bildete sich nämlich in relativ geringer Menge. Wie schon erwähnt, konnte nach der ersten Krystallisation nur noch eine zweite schon etwas unreine Fraktion erhalten werden. Bei weiterer Konzentration hinterblieb schliess-

lich eine harzige Masse, die aber immer noch schön rot gefärbt war.

Daraus schloss ich auf das Vorhandensein noch nennenswerter Mengen des Farbstoffs und versuchte sie möglichst vollständig diesem harzigen Rückstand abzugewinnen.

Zuerst glaubte ich durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol und Äther zum Ziele zu gelangen, aber ohne Erfolg. Auch das Lösen des Rückstandes in Äther und Ausfüllen durch Zusatz von Petroläther führte zu keinem günstigen Resultat.

Erst die Überführung in Salze führte zum Ziel. Das Baryumsalz erwies sich als hiezu besonders geeignet. Zur Darstellung desselben wurde die harzige Masse mit Wasser von Zimmertemperatur angerieben und die filtrierte Lösung mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die rote Lösung färbte sich schwarz-grün. Das Baryumsalz ist ein blau-schwarzer, krystallinischer Körper. Es wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Schwefelsäure zersetzt. Die alkoholische Lösung färbte sich sofort wieder rot. Nachdem von dem Baryt abfiltriert war, wurde der grösste Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb der rote Farbstoff leider wieder in harziger Form.

Er wurde auf obige Weise wieder in das Baryumsalz übergeführt. Dieser Prozess wurde nun so oft wiederholt, bis das Baryumsalz den nötigen Grad von Reinheit erreicht hatte, was an der schönen Blaufärbung seiner Lösung und an der glatten Zersetzung durch Schwefelsäure in weissen Baryt und roten Farbstoff zu erkennen war.

Um jetzt eine quantitative Bestimmung des Baryumsalzes vornehmen zu können, musste seine Darstellung mit grosser Vorsicht geschehen.

Die Lösung des Farbstoffs in wässerigem Alkohol wurde

deshalb in einen kleinen Rundkolben gebracht, der mit einem Kautschukstopfen dicht verschliessbar war, in dessen Durchbohrung sich eine Natronkalkröhre befand, um den Zutritt von Kohlensäure zu verhindern. Die Lösung wurde nun rasch mit frisch filtriertem Barytwasser versetzt und das gebildete Baryumsalz absitzen gelassen. Dann wurde vorsichtig dekantiert, mit Wasser ausgewaschen, wieder dekantiert, bis das Waschwasser keine Barytreaktion mehr gab. Hierauf wurde der Niederschlag auf das Filter gebracht, mit etwas Alkohol nachgewaschen und bei 110° getrocknet.

Das Salz wurde mit Eisessig zersetzt und das Baryum vorsichtig mit Schwefelsäure ausgefällt. Getrocknet und geglüht brachte ich das Baryumsulfat zur Wägung und erhielt folgende Resultate:

I. 0,2585 gr Baryumsalz gaben
0,147 gr Baryumsulfat, was
33,44 % Baryum entspricht.

II. 0,275 gr Baryumsalz gaben
0,151 gr Baryumsulfat, was
33,87 % Baryum entspricht.

Schon wiederholt war mir im Laufe dieser Untersuchung aufgefallen, dass der aus dem Baryumsalz freigemachte, jedenfalls sehr reine Farbstoff nie krystallisierte, sondern immer eine harzige Masse darstellte. Es wurde mir desshalb immer wahrscheinlicher, dass derselbe überhaupt nicht krystallisiere und andern nebenher sich bildenden Körpern, welche krystallisierten, seine intensive Färbung mitteile.

Um nach dieser Seite hin Aufklärung zu bekommen, unterwarf ich zunächst die Mutterlauge des Baryumsalzes einer näheren Untersuchung.

Teils mit dem Baryumsalz ausgefallen und von diesem weil leichtlöslich durch Auswaschen mit Wasser getrennt, teils in den Mutterlaugen desselben gelöst, befand sich ein Baryumsalz von brauner Farbe, freilich in ganz geringer Menge.

Es wurde einige Mal aus Wasser umkrystallisiert und dann in wässriger Lösung mit Salpetersäure zersetzt, die Lösung darauf mit Äther ausgeschüttelt. Das Baryum wurde mit Schwefelsäure ausgefällt, die Lösung konzentriert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine mit harzigen Verunreinigungen vermischte krystallinische Masse, welche sich beim Umkrystallisieren aus Wasser in Krystalle, die in Wasser schwer und solche, die leichter löslich waren, schied. Der rotbraune deutlich in kugelig-vereinigten, derben Nädelchen krystallisierende Körper und das hellbraune mehr amorph aussehende Produkt wurden zunächst, soweit möglich, mechanisch von einander getrennt und dann durch mehrmaliges fraktioniertes Umkrystallisieren aus Wasser sorgfältig von einander geschieden.

Die Krystallisationsform, die derben, zu warzenartigen Gebilden vereinigten Nädelchen, ihre geringe Löslichkeit in Wasser machten es wahrscheinlich, dass ich in dem ersten Körper die Säure vor mir habe, welche Hell und Apetz durch Oxydation der Ammoniakverbindung mit Kaliumpermanganatlösung erhalten hatten. Wirklich gelang es mir durch längeres mühsames Reinigen vermittelst Überführung in verschiedene Salze, durch Analysieren des reinen Baryumsalzes, wobei ich als Resultat 34,65 % Baryum erhielt — die von Hell und Apetz aufgestellte Formel des Baryumsalzes $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2$ Ba verlangt 34,89 % Baryum — nachzuweisen, dass die Vermutung richtig war.

Weniger glücklich war ich bei der Feststellung der chemischen Natur des andern Körpers. Erstens gelang es mir trotz aller Mühe nicht, ihn ganz rein zu bekommen, er blieb immer gelb-braun gefärbt. Zweitens lieferten Analysen der dargestellten Salze, so oft sie auch wiederholt wurden, nie völlig übereinstimmende Resultate. Ich wurde so zu der Annahme geführt, was ich vor mir hatte, möchte überhaupt keine einheitliche Verbindung sein, sondern ein Gemenge verschiedener

Oxydationsprodukte der Ammoniakverbindung, an deren Trennung und Feststellung bei der geringen Materialmenge nicht gedacht werden konnte.

Nachdem so festgestellt war, dass die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sich bildende Säure auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf die Ammoniakverbindung und zwar in nicht geringer Menge entsteht, kam ich zu dem Schlusse, dass der früher besprochene Farbstoff in Krystallform kein einheitlicher Körper war, sondern dass er ein Gemenge verschiedener Einwirkungsprodukte der Salpetersäure auf die Ammoniakverbindung darstellt, welches der innigen Beimengung und intensiven Färbung eines weiteren Körpers seine rote Farbe verdankt. Dieser letztere Körper krystallisiert, wie schon früher vermutet, nicht, sondern ist von harziger Konsistenz. Verschiedene Versuche mit frisch dargestellten, gefärbten Krystallen bestätigten diese Annahme.

Auch folgende Versuche, welche sich besonders mit der Entstehung des farbigen Harzes beschäftigten, dürften nicht uninteressant sein.

Wie oben bemerkt, bildete sich die rote Farbe erst durch wiederholtes Aufnehmen mit Wasser und Eindampfen der entstandenen Lösung. Ich vermutete deshalb, dass diese Rotfärbung dem Einfluss des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft ihre Entstehung verdanke.

Eine Portion der Ammoniakverbindung wurde in der gewöhnlichen Weise mit Salpetersäure auf dem Wasserbad behandelt, nur dass die Einwirkung unter Zuleitung eines lebhaften Kohlensäurestroms vorgenommen wurde; auch bei dem späteren Eindampfen der wässrigen Lösung des Reaktionsprodukts wurde für eine möglichst konstante Kohlensäureatmosphäre Sorge getragen. Infolge dieser Modifikation des Verfahrens trat die Bildung des roten, harzigen Körpers nicht auf. Das hellgelbe Produkt, das hinterblieb, wurde durch Überführung in das Zink- und Baryumsalz gereinigt und die

daraus freigemachte Säure erwies sich als vollständig identisch mit der von Hell und Apetz gefundenen. Somit entsteht bei der Oxydation im Kohlensäurestrom fast ausschliesslich diese Säure, während bei dem gewöhnlichen Verfahren sich der gefärbte Körper, dieselbe Säure nebst einem Gemisch verschiedener anderer Oxydationsprodukte bildet.

Merkwürdig war, dass bei der Herstellung von Salzen je länger die Säurelösung mit dem kohlensauren Zink oder kohlensauren Baryum digeriert wurde, desto stärker die Neigung zur Bildung des gefärbten Harzes eintrat. Eine Probe der so gewonnenen Säure regenerierte, wiederholt in wässriger Lösung abgedampft, allmählich den Farbstoff. Dieser Vorgang scheint sich auf Kosten der angewandten Säuremenge zu vollziehen, denn die Säure konnte nachher nicht mehr in der gleichen Quantität zurückgewonnen werden. Die Behandlung im Kohlensäurestrom verhindert also nur zunächst die Verharzung, welche aber sofort bei zu langer Berührung mit der Atmosphäre in wässriger Lösung besonders in der Wärme beginnt.

Bemerkenswert mag auch die Beobachtung sein, dass die Gewichtsabnahme der Ammoniakverbindung bei Behandlung mit Salpetersäure in gewöhnlicher Atmosphäre ca. $23\,^0/_0$ der angewandten Substanz beträgt, während dieselbe bei Vornahme der Operation im Kohlensäurestrom eine verschwindend kleine ist.

Bei dem Versuch, einen Teil der Säure, welcher noch stark mit farbigem Harz vermischt war, durch Überführen in das Zinksalz zu reinigen, machte ich eine auffallende Bemerkung.

Nachdem die Säure längere Zeit auf dem Wasserbad mit frisch gefälltem kohlensaurem Zink digeriert worden war und in die Lösung des Zinksalzes Schwefelwasserstoffgas zur Zersetzung desselben eingeleitet wurde, schied sich zunächst weisses Schwefelzink ab. Plötzlich trat eine starke Rotfärbung der Lösung ein. Aus der vom Schwefelzink getrennten Lösung schied sich beim Erkalten und längeren Stehen ein vio-

letter, flockiger Körper ab. Ein derartiges plötzliches Auftreten des Farbstoffs bei der Darstellung von Salzen war bisher noch nicht beobachtet worden und ich schrieb diesen Vorgang einer speziellen Wirkung des Schwefelwasserstoffs zu, vollends weil der gefärbte Körper in ganz anderer Form auftrat. Früher war beim Freimachen des Körpers aus Salzen nur eine Rotfärbung der Flüssigkeit bemerkbar gewesen und derselbe war dann mittelst Äther der Flüssigkeit entzogen worden. Die Lösung, aus welcher sich der violette Körper abschied, war leicht rot gefärbt. Durch Konzentrieren derselben konnte nur noch wenig von dem Produkt erhalten werden.

Die erste Fällung hatte durch ihre voluminöse Form Hoffnung auf eine ordentliche Ausbeute an diesem Körper gemacht. Beim Absaugen schrumpfte derselbe aber sehr zusammen und vollends beim Trocknen hinterblieb eine so geringe Menge eines dunkelvioletten Pulvers mit Metallschimmer, dass bei dem geringen spezifischen Gewicht desselben weder an eine Analysierung noch an andere Versuche gedacht werden konnte. Es dürfte aber dies der Weg sein, bei grösserem Materialvorrat den Farbstoff in solcher Menge darstellen zu können, dass an seine Erforschung mit Aussicht auf Erfolg herangetreten werden kann. Ich hoffe auch später diese Vorgänge weiter studieren zu können und womöglich zu befriedigenden Resultaten zu gelangen.

Vorerst entschloss ich mich in Anbetracht der mühsamen Beschaffung des Ausgangsmaterials, die Säure, welche Hell und Apetz durch Oxydation des Ammoniakprodukts mit Kaliumpermanganat bekommen hatten und die sich, wie oben geschildert, auch bei Behandeln der gleichen Verbindung mit Salpetersäure bildet, weiter zu studieren, da sie nur in einigen Salzen bisher bekannt war.

Wie kompliziert übrigens die Reaktion ist, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf unser Ausgangsmaterial vor sich geht, mag der Umstand beweisen, dass es mir gelang,

einen weiteren Körper zu isolieren, der hiebei entsteht, aber sehr veränderlich und zersetzlich zu sein scheint. Obgleich es mir infolge dessen nicht gelang, ihn näher zu charakterisieren, möchte ich ihn doch nicht unerwähnt lassen.

Der beim Behandeln des Ausgangsmaterials mit Salpetersäure entstehende Körper löst sich, wie schon erwähnt, zum grössten Teil sehr leicht in Wasser und liefert das gefärbte Harz und die andern eben beschriebenen Verbindungen. Ein kleiner Teil bleibt ungelöst und bildet eine hellgelbe Masse vermischt mit schwarzen Verunreinigungen. In Ammoniak löst sich der gelbe Körper sehr leicht und kann so von den Beimengungen getrennt werden.

Beim Einengen der ammoniakalischen Lösung schied sich das Ammoniumsalz in Form von schwarzgrünen, blättrigen Krystallen aus. Trotz öfteren Umkrystallisierens konnte das Salz nicht rein erhalten werden, wobei augenscheinlich die auch diesem Körper anhaftende Neigung zur Bildung gefärbter Produkte hemmend wirkte. Die daraus freigemachte Säure fiel als gelber, flockiger Niederschlag aus. In Alkohol ist sie relativ leicht löslich und krystallisiert aus der gesättigten Lösung in Form gelber Nadeln. Dieselben zeigten anfangs noch starke Verunreinigungen, welche sehr hartnäckig den Krystallen anhafteten. Die Säure legte überdies bei dem Versuch, sie zu reinigen, eine leichte Zersetzlichkeit an den Tag. Trotzdem griff ich, da alle andern Mittel fehlschlugen, zur Anwendung von Tierkohle und digerierte damit den Körper in alkoholischer Lösung vorsichtig auf dem Wasserbad. Nach etwa dreistündiger Behandlung schieden sich aus der heiss filtrierten Lösung beim langsamen Erkalten und ruhigem Stehen feine, gold-glänzende Blättchen aus, welche grosse Ähnlichkeit in der Krystallform mit der Ammoniakverbindung zeigten, aber im Gegensatz zu letzterer in Ammoniak leicht löslich waren.

Es waren freilich sehr geringe Mengen Substanz, welche ich auf diese Weise rein erhielt. Auch aus der Mutterlauge

der Krystalle war durch Konzentrieren nichts mehr zu gewinnen, es schieden sich vielmehr schmutzige, verharzte Stoffe wahrscheinlich Zersetzungsprodukte des Körpers aus.

Ich versuchte nun, ehe ich zur Elementaranalyse schritt, vorher einige Salze des Körpers darzustellen und zu analysieren. Zuerst stellte ich nochmals das Ammoniumsalz dar, welches jetzt im reinen Zustand in hellgelben Nadeln krystallisierte. Seine wässerige Lösung wurde sodann in 3 Fraktionen mit Silbernitrat versetzt. Die 3 hiedurch entstandenen Silbersalze, welche getrocknet ein hellgelbes Pulver darstellten, unterwarf ich der Analyse. Die beiden ersten Analysen lieferten übereinstimmende Resultate, während das Ergebnis der Analyse des dritten mit dem der andern nicht unerheblich differierte. Ich führe alle drei im folgenden an:

I. 0,5895 gr getrocknete Substanz lieferte zersetzt 0,2425 Chlorsilber, was 54,65 % Silber entspricht.

II. 0,3635 gr getrocknete Substanz lieferte zersetzt 0,15 gr Chlorsilber, was 54,65 % Silber entspricht.

III. 0,2165 gr getrocknete Substanz lieferte zersetzt 0,0925 gr Chlorsilber, was 57,03 % Silber entspricht.

Die Zersetzung der Silbersalze wurde mit grosser Vorsicht vorgenommen. Ich liess die ungefähr berechnete Menge Chlornatrium aus einer Bürette zufliessen, welche mit $^1/_{10}$ Normal-Chlornatriumlösung gefüllt war, und digerierte damit das in Wasser suspendierte Silbersalz bis zu seiner vollständigen Zersetzung.

Da ein kleiner Überschuss von Chlornatrium angewendet werden musste, zog ich es vor, statt das Natriumsalz zu analysieren, die Säure daraus frei zu machen. Sie schied sich sichtlich verändert ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol konnten die früheren Blättchen nicht mehr erhalten werden und die zunehmende Verharzung zeigte an, dass der Körper auf irgend eine Weise eine tiefgehende Zersetzung erlitten hatte. Durch diesen unliebsamen Zwischenfall war ich leider genötigt, von der weiteren Untersuchung dieser Säure abzustehen.

Die Säure $C_3H_3N_3O_3$.

Zum Schluss ihrer Untersuchung der Ammoniakverbindung, in der Hoffnung auf diesem Wege Aufschluss über die Konstitution des Kondensationsprodukts zu erhalten, unterwarfen Hell und Apetz dasselbe der Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung. Sie konstatierten, dass Kaliumpermanganat auf den Körper in der Kälte nicht einwirkt. Erst bei Siedetemperatur war eine deutliche Reaktion bemerkbar, indem die auf der Flüssigkeit schwimmende Ammoniakverbindung allmählich verschwand.

Sie erhielten auf diese Weise eine Säure, welcher nach ihren Analysen die einfachste Formel CHNO zukam und deren Salze nach der Formel: $C_3H_2N_3O_3Me$ zusammengesetzt zu sein schienen.

Darstellung der Säure.

Um die Säure darzustellen wurde die Ammoniakverbindung in Wasser suspendiert und dasselbe zum Sieden erhitzt. Dann wurde langsam eine nicht zu konzentrierte Lösung von übermangansaurem Kali in kleinen Portionen zugegeben, wobei immer erst nach eingetretener Entfärbung ein weiterer Zusatz erfolgte.

Es ist nötig, dass das Ammoniakprodukt einen gewissen Grad von Reinheit erreicht hat, wenn die Ausbeute an Säure nicht darunter leiden soll. Als es sich einmal darum handelte, rasch eine Quantität Säure zu beschaffen, versuchte ich, um Zeit zu gewinnen eine Portion noch nicht vollständig gereinigter Ammoniakverbindung zu oxydieren. Das Ergebnis war, dass ich fast keine Säure erhielt, da das unreine Ammoniakprodukt fast vollständig verbrannt worden war.

Die oben schwimmende Ammoniakverbindung verschwindet allmählich, woran der Fortschritt der Oxydation kontrolliert werden kann. Ist dieselbe grösstenteils verschwunden, so wird die hellgelbe Lösung von dem abgeschiedenen Braunstein durch Absaugen getrennt. Sie wird sodann stark konzentriert und

mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich unter Kohlensäureentwicklung die Flüssigkeit trübt. Die Trübung verschwindet bald wieder und aus der Lösung scheiden sich bei 1/2 bis 1tägigem Stehen grosse, rotbraune, unregelmässig unter sich vereinigte Krystalle aus.

Zur Reinigung dieser Rohsäure, welcher Verunreinigungen sehr hartnäckig anhaften, fand ich das öftere Überführen in das Baryumsalz und in das besonders charakteristische Zinksalz sehr vorteilhaft. Die Säure erreicht so einen ziemlichen Grad der Reinheit und wird zum Schluss noch aus Alkohol und aus Wasser umkrystallisiert. Die reine Säure stellt derbe, weisse Krystalle dar, welche sich gerne zu wechselnden Gebilden gruppieren. Sie schmilzt bei 215°.

Es empfiehlt sich den Braunstein nochmals mit Kaliumpermanganat zu behandeln, da er oft nicht unbedeutende Mengen unveränderter Ammoniakverbindung enthält.

Ein anderer sehr einfacher Weg, die Säure rasch und bequem in reinem Zustand zu erhalten, ist folgender:

Die vom Braunstein getrennte Lösung wird, ohne angesäuert zu werden, vorsichtig bis zur Bildung einer leichten Krystallhaut eingedampft. Es scheiden sich dann beim Erkalten die gelb bis rotbraun gefärbten Nadeln des Kaliumsalzes der Säure ab. Die erste Krystallisation, die meist ausschliesslich reines Kaliumsalz darstellt, wird mehrere Male aus Wasser umkrystallisiert. Ist es soweit rein, so wird seine konzentrierte, wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf die Säure schon fast rein ausfällt. Noch einmal aus Wasser umkrystallisiert zeigt sie den richtigen Schmelzpunkt 215°.

Die zweite und dritte Krystallisation des Kaliumsalzes enthalten immer mehr kohlensaures Kali beigemengt, ein Umstand, der bei der Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser nicht hinderlich ist. Sie wurden in gleicher Weise durch Umkrystallisieren gereinigt und die Säure aus ihnen freigemacht.

Wie sich später herausstellte, ist das direkte Verestern der Rohsäure und das nachherige Verseifen des Esters auch ein gutes Reinigungsverfahren, das rasch zum Ziele führt.

Bei vorsichtig geleiteter Oxydation kann man bis zu 70 und 80 % des angewandten reinen Ammoniakprodukts an Säure erhalten.

Meine Analysen der Säure ergaben mit den früheren Ergebnissen übereinstimmende Resultate:

C.	H.	N.
27,83	2,52	32,85
27,86	2,69	32,79

Wie schon Hell und Apetz gefunden haben, verlangen diese Resultate eine Säure von der einfachsten Formel CHNO. Die analytischen Ergebnisse bei der quantitativen Untersuchung der Salze sprachen für die 3fache Formel $C_3H_3N_3O_3$.

Was die Eigenschaften der Säure betrifft, so ist sie eine starke, besonders gegen Mineralsäuren beständige Säure. Sie rötet blaues Lakmuspapier und treibt aus kohlensauren Salzen unter lebhaftem Aufbrausen die Kohlensäure aus.

Aus heissem Wasser krystallisiert sie in kleinen, derben Krystallen, welche weder an der Luft verwittern, noch im Exsiccator oder im Dampftrockenschrank bei 110—115° Wasser abgeben. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, ebenso in Petroläther. In Äther ist sie leichter löslich, am leichtesten in Alkohol und Chloroform. Kraft ihres ausgesprochenen Säurecharakters bildet sie mit Alkalien, Erdalkalien und andern Metallen leicht Salze, welche meist sehr schön krystallisieren.

Die Salze der Säure.

Die Salze der Säure mit den Alkalien und alkalischen Erden hatten zwar schon Hell und Apetz untersucht. Der Vollständigkeit halber möchte ich dieselben doch anführen und, soweit ich sie dargestellt und analysiert habe, meine Resultate beifügen.

I. Die Alkalisalze.

Dieselben sind durchweg in Wasser leichtlöslich und krystallisieren ohne Krystallwasser.

1. Das Ammoniumsalz.

Es wurde durch Versetzen einer konzentrierten, wässerigen Säurelösung mit Ammoniak dargestellt. Man erhält dasselbe beim langsamen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung im Vacuumexsiccator besonders schön in grossen, wasserhellen Prismen.

2. Das Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz erhielt ich, wie ich schon bei der Säuredarstellung erwähnte, durch vorsichtiges Konzentrieren der nach der Oxydation des Ammoniakprodukts mit Kaliumpermanganat erhaltenen Lösung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, versetzte ich die wässerige Lösung des Salzes mit Alkohol, worauf sich beim ruhigen Stehen das Kaliumsalz in langen, hellen, kugelig vereinigten Nadeln abschied.

Beim Trocknen fand keine Gewichtsabnahme statt.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,343 gr trockene Substanz lieferte

0,1775 gr Kaliumsulfat, was

0,0796 gr Kalium und 23,20 % Kalium entspricht.

Für das Kaliumsalz von der Formel:

$C_3H_2N_3O_3K$ sind berechnet 23,35 % Kalium.

3. Das Natriumsalz.

Dasselbe kann gewonnen werden, indem man eine konzentrierte Lösung des Ammoniumsalzes mit Alkohol und Natronlauge versetzt. Es stellt weisse, glänzende Blättchen dar.

II. Die Salze der Erdalkalimetalle.

1. Das Baryumsalz.

Es wurde dargestellt, indem man eine wässrige Lösung der Säure mit frischgefälltem, kohlensaurem Baryum versetzte.

Die Kohlensäure wird unter starkem Aufbrausen durch die Säure ausgetrieben. Man digeriert einige Zeit mit überschüssigem Baryt und dampft die heiss filtrierte Lösung vorsichtig ein. Bei genügender Konzentration scheidet sich das Baryumsalz in Gestalt weisser, irisierender Blättchen aus.

Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgende Resultate:

0,619 gr lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen bei 110° 0,0524 Wasser, was einem Verlust von 8,46 % Wasser entspricht. Zwei Molekel Krystallwasser verlangen nach der theoretischen Berechnung beim Trocknen 8,39 % Wasserverlust.

Bei der quantitativen Bestimmung des Baryumgehaltes des Salzes erhielt ich folgendes Resultat:

0,53 gr Substanz gaben

0,3137 gr Baryumsulfat, was

0,1844 gr Baryum oder 34,80 % Baryum entspricht.

Die theoretische Berechnung für ein Salz von der Formel: $(C_3H_2N_3O_3)_2$ Ba verlangt einen Prozentgehalt an Baryum von 34,86.

2. Das Calciumsalz.

Das Calciumsalz erhält man auf gleiche Weise wie das Baryumsalz durch Digerieren der Säurelösung mit geschlämmter Kreide auf dem Wasserbad. Nach dem Abfiltrieren von dem überschüssigen, kohlensauren Kalk und Eindampfen der Lösung krystallisiert das Salz in Form weisser, glänzender Schüppchen.

Beim Trocknen bei 110°—115° verloren 0,49 gr lufttrockene Substanz 0,0964 gr Krystallwasser, was 19,67 % gleichkommt und für 4 Molekel Wasser spricht, welche theoretisch berechnet 19,59 % verlangen.

Die quantitative Bestimmung des Calciums ergab folgendes Resultat:

0,453 gr Substanz lieferte

0,0847 gr Calciumoxyd, was

0,0605 gr Calcium und in Prozenten 13,35 Calcium entspricht.

Die theoretische Formel: $(C_3H_2N_3O_3)_2$ Ca enthält ihrer prozentischen Zusammensetzung nach 13,51 Calcium.

3. Das Magnesiumsalz.

Es wurde in gleicher Weise durch Neutralisieren der Säurelösung mit kohlensaurer Magnesia erhalten. Beim Konzentrieren der Lösung scheidet sich das Salz in hellen Krystallschüppchen ab. Beim langsamen Verdunsten kann man es auch in grossen, wasserklaren Prismen erhalten.

Nach einer von Hell und Apetz ausgeführten Krystallwasserbestimmung verloren 1,3426 gr Substanz 0,377 gr Wasser, was einem Verlust von 28,08 % entspricht.

Theoretisch verlangen 9 Molekel Wasser 27,98 %.

III. Die Salze der Schwermetalle.

1. Das Zinksalz.

Zur Darstellung desselben wurde die wässrige Säurelösung einige Zeit mit frischgefälltem, kohlensaurem Zink im Überschuss auf dem Wasserbad digeriert. Die möglichst heiss filtrierte, am besten abgesaugte Lösung schied beim Einengen perlmutterglänzende, stark irisierende Krystallblättchen aus. Dieselben sind in Wasser sehr schwer löslich. Lässt man die Lösung ohne sie einzudampfen ruhig stehen, so krystallisiert beim Erkalten das Salz in grossen, rhombischen Prismen aus, welche zu treppenförmigen Komplexen vereinigt sind.

Bei der Wasserbestimmung verloren 0,783 gr lufttrockenes Salz bei 115° 0,1961 gr Wasser, was 25,04 % Wasser entspricht

Theoretisch verlangen 6 Molekel Krystallwasser 25,17 %.

Die quantitative Bestimmung des Zinks ergab folgendes Resultat:

0,466 gr trockene Substanz gab
0,1188 gr Zinkoxyd gleich
0,0953 gr Zink oder in Prozenten 20,45 Zink.

Theoretisch verlangt die Formel:
$(C_3H_2N_3O_3)_2$ Zu 20,25 % Zink.

2. Das Silbersalz.

Giebt man zu einer gesättigten Lösung der Säure vorsichtig eine Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich das Silbersalz in weissen Flocken aus, welche sich unter dem Mikroskop aus weissen, stark glänzenden Krystallblättchen zusammengesetzt erwiesen. Dieselben sind in viel heissem Wasser löslich und scheiden sich beim Erkalten daraus in gleicher Form wieder ab. Beim Trocknen ist einige Vorsicht anzuwenden, da das Salz sich leicht zersetzt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech war seine Zersetzung übrigens von keiner Explosionserscheinung begleitet.

Das analytische Resultat blieb leider etwas stark hinter dem theoretisch verlangten zurück:

0,298 gr trockene Substanz lieferte
0,1778 gr Chlorsilber oder
0,1343 gr Silber, in Prozenten 45,06.

Die theoretisch berechnete Formel $C_3H_2N_3O_3$ Ag verlangt einen Prozentgehalt an Silber 45,76.

3. Das Kupfersalz.

Dasselbe wurde durch doppelte Umsetzung gewonnen. Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer, so scheiden sich, wenn nötig nach Konzentration der Flüssigkeit, beim ruhigen Stehen hellblaue, rhombische Krystalle des Kupfersalzes ab. Sind die Lösungen zu konzentriert, so ensteht fast sofort ein feiner, blaugrüner, krystallinischer Niederschlag des Salzes. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Beim Trocknen des Salzes im Dampftrockenschrank trat eine langsam fortschreitende Farbenänderung ein. Das Salz färbte sich immer mehr grün, bis es allmählich die schöne

Farbe des Schweinfurter Grüns erhalten hatte. Dieselbe ging beim Steigern der Temperatur auf 110—115° in Olivgrün über, welche Färbung sich nicht mehr veränderte.

Eine Krystallwasserbestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

0,4695 gr Substanz verloren bei 115°

0,1328 gr Wasser, was 28,30% entspricht.

7 Molekel Krystallwasser verlangen nach der theoretischen Berechnung 28,31% Wasser.

Das Resultat der quantitiven Analyse des Kupfersalzes war folgendes:

I. 0,303 trockene Substanz gab

0,1489 gr Kupfersulfür mit

0,0594 gr Kupfer, was 19,60% entspricht.

II. 0,337 gr trockene Substanz gaben

0,1651 gr Kupfersulfür mit

0,0658 gr Kupfer, was 19,53% Kupfer entspricht.

Die theoretisch berechnete prozentische Zusammensetzung eines Kupfersalzes von der Formel $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2 Cu$ ergiebt: 19,75% Kupfer.

4. Das Bleisalz.

Versetzt man eine konzentrierte, wässrige Lösung der Säure mit neutralem, essigsaurem Blei, so scheiden sich bei längerem Stehen lange, seidenglänzende, weisse Nadeln aus. In heissem Wasser sind sie leicht löslich. Sie verloren weder im Exsiccator über Schwefelsäure noch beim Trocknen im Dampftrockenschrank bei 110—115° Krystallwasser. Das Salz ist somit wasserfrei.

Die Analysen des Salzes lieferten folgende Resultate:

I. 0,311 gr trockene Substanz lieferte

0,1605 gr Schwefelblei, was

0,139 gr Blei entspricht, in Prozenten 44,69 Blei.

II. 0,354 gr trockene Substanz gab

0,1822 gr Schwefelblei, was

0,1578 gr Blei oder in Prozenten 44,58 gr Blei entspricht.

Die theoretisch berechnete prozentische Zusammensetzung eines Bleisalzes von der Formel $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2$ Pb erfordert 44,60 % Blei.

5. Das Nickelsalz.

Dasselbe wurde durch doppelte Umsetzung erhalten. Beim Versetzen der konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes der Säure mit einer Lösung von salpetersaurem Nickeloxydul, scheidet sich das Nickelsalz in Form eines grünlich-weissen, pulverigen Niederschlags ab. Derselbe löst sich in heissem Wasser schwerer, als die vorhergehenden Salze, in kaltem ist er sehr schwer löslich. Das Salz scheint schon bei längerem Stehen an der Luft sein Krystallwasser zu verlieren. Ich erhielt deshalb bei der Bestimmung desselben mehrere Resultate, welche für einen Gehalt von 6 Molekel Krystallwasser sprachen. Weitere Bestimmungen, bei denen das Salz durch starkes Abpressen mit Filtrierpapier von dem anhängenden Waschwasser getrennt wurde und nur kurze Zeit an der Luft stand, ergaben Zahlen, welche höchst wahrscheinlich erscheinen lassen, dass das Salz mit 7 Molekel Wasser krystallisiert.

I. 0,3245 gr lufttrockenes Salz gaben beim Trocknen bei 110° 0,0935 gr Wasser ab, was einen Prozentgehalt von 28,81 Wasser entspricht.

II. 0,396 gr lufttrockenes Nickelsalz gaben beim Trocknen bei 110° 0,1149 gr Wasser ab, was einem Wassergehalt von 29,01 % entspricht.

Theoretisch verlangt die Formel:

$(C_3 H_2 N_3 O_3)_2$ Ni + 7 H_2 O einen Prozentgehalt an Wasser von 28,57 gr.

Die Bestimmung des Nickelgehalts ergab folgendes:

I. 0,32 gr trockene Substanz gaben
0,0755 gr Nickeloxydul, was
0,0594 gr Nickel oder einem Prozentgehalt von 18,56 gr Nickel entspricht.

II. 0,4 gr trockene Substanz gaben
0,094 gr Nickeloxydul, was
0,074 gr Nickel oder einem Prozentgehalt von 18,50 gr Nickel entspricht.

Theoretisch verlangt ein Nickelsalz von der Zusammensetzung $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2$ Ni 18,73 % Nickel.

6. Das Kobaltsalz.

Versetzt man die Säurelösung mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt, so scheiden sich orangegelbe, rhomboëdrische Krystallblättchen ab. Die Löslichkeitsverhältnisse derselben sind etwa dieselben wie beim Nickelsalz. Im Dampftrockenschrank trat bis 100° weder eine Farbenänderung noch Gewichtsabnahme auf. Erst zwischen 100—115° färbte sich das Salz schön violett und zuletzt rosa. Beim Zusammenbringen des wasserfreien Salzes mit Wasser färbte es sich sofort wieder orangegelb.

Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

I. 0,456 gr Substanz verlor bei 100—115°
0,1205 gr Wasser, was 26,42 % entspricht.

II. 0,2508 gr Substanz verlor bei 110—115°
0,0643 gr Wasser, was 25,65 % entspricht.
6 Molekel Krystallwasser verlangen 25,53 % Wasser.

Die quantitative Bestimmung des Kobalts lieferte folgende Ergebnisse:

I. 0,45 gr trockene Substanz gab
0,0834 gr Kobalt, was in Prozenten 18,53 entspricht.

II. 0,31 gr Substanz gab
0,0576 gr Kobalt, was 18,59 % Kobalt entspricht.

Theoretisch verlangt die Formel des Kobaltsalzes von der Zusammensetzung $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2$ Co 18,73 % Kobalt.

6. Das Cadmiumsalz.

Es wurde durch doppelte Umsetzung erhalten. Das Salz bildet wasserhelle, tafelförmige Krystalle. Es ist im Gegensatz

zu den bisher besprochenen Salzen der Schwermetalle in Wasser sehr leicht löslich und nur durch starkes Eindampfen der Lösung zu erhalten. Es konnte wegen zu geringer Substanzmenge nicht mehr der quantitativen Analyse unterzogen werden, ebenso wie

8. Das Mangansalz,

welches quadratische oder rhomboëdrische Täfelchen darstellt. Es löst sich relativ leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. Die Krystalle sind leicht rosa gefärbt.

9. Saure Salze.

Saure Salze, welche Apetz und Hell schon vergebens darzustellen versucht hatten, konnte auch ich nicht erhalten. Die berechnete Menge Säure, mit welcher das Kalium- oder oder Natriumsalz der Säure in der Wärme behandelt wurde, krystallisierte immer wieder für sich aus der erkaltenden Lösung aus, während das betreffende leichtlösliche Salz in der Mutterlauge zurückblieb und durch Abdampfen derselben unverändert zurückgewonnen werden konnte. Die Säure dürfte somit eine einbasische sein und als solche nur neutrale Salze bilden können.

Andere Verbindungen der Säure.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure versuchte ich noch andere Derivate derselben darzustellen.

1. Die Ester der Säure.

a) Äthylester.

Um den Äthylester der Säure zu erhalten, wurde dieselbe in absolutem Alkohol gelöst — der gewöhnliche 96 % Alkohol erwies sich später als ganz gut verwendbar — und in die Lösung anfangs unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet. Es muss darauf gesehen werden, dass genug Alkohol als Lösungsmittel verwandt wird, da sich sonst während der Veresterung

unveränderte Säure wieder abscheidet. War die Lösung hinreichend mit Salzsäuregas gesättigt, so wurde der Alkohol etwa bis zur Hälfte abdestilliert. Beim langsamen Erkalten der meist hellbraunen Lösung schieden sich büschelförmig vereinigte, lange Nadeln, oft auch Prismen aus. Die von den Krystallen durch Absaugen getrennte Mutterlauge schied eingeengt noch weitere Mengen des Esters in kleineren und unreineren Krystallisationen aus. Zur Entfernung der etwa noch anhaftenden Säure wurde der Ester mit wenig kohlensaurem Natrium behandelt und dann mehrere Male aus Petroläther, in welchem er im Gegensatz zur Säure ziemlich löslich ist, umkrystallisiert. Man erhält so den Ester in langen, weissen Nadeln von seidenem Glanze, welche den Schmelzpunkt 104 zeigen. Aus Benzol, in welchem sich der Körper auch ziemlich leicht löst, krystallisiert der Körper in grossen, blättrigen oder schuppigen Krystallen aus. In Alkohol ist der Äthylester sehr leicht löslich, ebenso in Benzol, schwerer in Petroläther und Äther. In heissem Wasser löst er sich, ohne verseift zu werden, leicht auf und krystallisiert beim Erkalten unverändert wieder aus.

Zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbad erhitzt, sublimiert der Ester vor dem Schmelzen unzersetzt in feinen, federförmigen Kryställchen, welche in allen Farben des Prismas schillern.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

	C.	H.	N.
I.	38,09	4,53	26,57
II.	38,55	4,60	26,59

Die theoretische Berechnung der Prozente für einen Äthylester von der Formel:

$C_3 H_2 N_3 O_3 C_2 H_5$ verlangt folgende Zahlen:

C.	H.	N.
38,22	4,46	26,75

b) Der Methylester.

Zur Darstellung des Methylesters der Säure wurde dieselbe in einer nicht zu kleinen Menge Methylalkohol gelöst und in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die stark konzentrierte Lösung erstarrte beim Erkalten zu schönen, weissen, unter sich verfilzten Krystallnadeln. Nach Behandeln mit wenig kohlensaurem Natrium wurde der Körper aus Petroläther umkrystallisiert, in welchem Lösungsmittel er sich schwerer als der Äthylester löst. In ganz reinem Zustand stellt der Ester lange, weisse Nadeln dar vom Schmelzpunkt 116—117°. Aus Benzol umkrystallisiert erhält man im Gegensatz zu dem Äthylester radial angeordnete, lange Nadeln. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, Petroläther und Äther. In heissem Wasser löst er sich ebenfalls leicht und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Er kann ohne Gefahr, verseift zu werden, daraus umkrystallisiert werden und es empfiehlt sich besonders die Krystallisationen der Mutterlauge, welche stark verunreinigt ist, einige Male aus Wasser umzukrystallisieren, weil dieses Verfahren rasch zum Ziele führt.

Auch dieser Ester sublimiert fast unzersetzt nach dem Schmelzen in langen, federförmigen Gebilden, welche stark irisieren.

Die Verbrennung des Methylesters lieferte folgende Ergebnisse:

	C.	H.	N.
I.	33,43	3,62	29,26
II.	33,38	3,74	29,33

Die theoretische Berechnung eines Methylesters von der Formel $C_3 H_2 N_3 O_3 CH_3$ verlangt folgende Zahlen:

C.	H.	N.
33,57	3,5	29,36.

Wasser gegenüber sind also beide Ester auch in der Wärme relativ beständig, auch verdünnte Säuren wirken, in

der Kälte nur langsam ein, während Alkalien rasch verseifend wirken. Wie schon früher angeführt, eignet sich das Verestern sehr gut zur Reinigung der Rohsäure.

2. Das Amid.

Um das Amid der Säure zu erhalten, wurde eine Portion des Äthylesters mit frisch dargestelltem, überschüssigem, alkoholischem Ammoniak zunächst bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen gelassen und häufig umgeschüttelt. Der Ester löste sich, erlitt aber keine weitere Veränderung. Erst als die Lösung im Rohr eingeschmolzen und mehrere Stunden im Wasserbad auf ca. 100° erhitzt wurde, trat die gewünschte Einwirkung ein. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine gelblich-weisse, krystallinische Masse. Mehrmals aus Alkohol und zuletzt aus heissem Wasser umkrystallisiert, hatte der Körper seine Verunreinigungen verloren. Aus Alkohol scheidet sich derselbe in kleinen Nädelchen ab, beim Krystallisieren aus heissem Wasser erhält man beim vorsichtigen Erkaltenlassen derbe, weisse, unter sich vereinigte Krystallnadeln. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 172—173°.

Auch das Amid zeigt die Eigenschaft der Sublimierbarkeit. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert dasselbe nach dem Schmelzen unter teilweiser Zersetzung in feinen, federförmigen Nädelchen.

In Alkohol löst sich das Amid sehr leicht, ebenso in heissem Wasser, in kaltem ist es sehr schwer löslich, ebenso in Äther.

Der Körper lieferte der Elementaranalyse unterworfen folgende Resultate:

	C.	H.	N.
I.	28,03	3,29	43,8
II.	27,96	3,31	43,65

Die theoretisch berechnete prozentische Zusammensetzung eines Amids von der Formel $C_3H_2N_3O_2NH_2$ erfordert die Zahlen:

C.	H.	N.
28,12	3,12	43,75

Erfolglos blieb die Behandlung des Amids mit Phosphorsäureanhydrid zur Darstellung eines Nitrils der Säure. Beim Erhitzen des Gemisches im Schwefelsäurebad trat sehr bald Bräunung und Verkohlung der Substanz ein.

4. Das Acetylderivat des Amids.

Dagegen gelang es mir, ein Acetylderivat des Amids darzustellen. Zu diesem Zweck wurde das Amid mit überschüssigem Acetylchlorid im Bombenrohr eingeschmolzen und das Gemisch vier bis fünf Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Amid löste sich ganz auf und beim Erkalten schied sich ein weisser, krystallinischer Körper ab. Beim Öffnen des Rohrs zeigte sich starker Druck und der charakteristische Geruch von Salzsäuregas war bemerkbar. Nachdem die krystallinische Masse vom überschüssigen Acetylchlorid durch Absaugen getrennt worden war, wurde sie mehrere Male aus absolutem Äther umkrystallisiert. Zuletzt erhielt ich weisse, zu kugeligen Komplexen vereinigte Krystalle, welche den Schmelzpunkt 158—159° besitzen. Der Körper ist leicht zersetzlich, weshalb anfangs niedrigere Schmelzpunkte gefunden wurden.

Dieses Acetylderivat ist sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, heissem Äther und Benzol.

Die Verbrennung des Körpers lieferte folgende Ergebnisse:

	C.	H.	N.
I.	34,97	3,7	32,64
II.	35,08	3,6	32,45

Nach der Theorie verlangt die Formel $C_5 H_7 N_4 O_3$ die Prozente:

C.	M.	N.
35,29	3,53	32,94

5. Das Acetylderivat der Säure.

Der Versuch, die Acetylverbindung der Säure durch Behandeln der Säure mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbad darzustellen, führte nicht zum Ziel, während die Einwirkung des Acetylchlorids im zugeschmolzenen Rohr beim Erhitzen auf eine Temperatur von 120° sich als zu stark erwies.

Es wurde daher die Säure mit Acetylchlorid im Einschmelzrohr 5—6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich starker Druck und es konnte die Anwesenheit von Salzsäuredämpfen konstatiert werden.

Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids hinterblieb eine weisse, körnig-krystallinische Masse. Diese wurde wiederholt aus absolutem Äther umkrystallisiert. Die gereinigte Verbindung bildet kleine, wasserhelle Krystallblättchen, welche oft einen gelblichen Schimmer zeigten. Sie schmolzen meist unter Zersetzungserscheinungen bei 168°.

Die Analyse des Acetylderivats ergab folgende Resultate:

	C.	H.	N.
I.	34,87	3,31	24,43
II.	34,89	3,25	24,50

Die theoretische Berechnung der prozentischen Zusammensetzung einer Acetylverbindung von der Formel $C_3 H_2 N_3 O_3 COCH_3$ verlangt:

C.	H.	N.
35,09	2,92	24,56

Auch durch Titration konnte der Eintritt einer Acetylgruppe festgestellt werden.

Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung mit überschüssiger $^1/_{10}$ Normalnatronlauge gekocht und der Überschuss derselben mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zurücktitriert. Als Indikator wurde Lakmuslösung verwendet.

0,53 gr Substanz wurde mit 10 cbcm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge in der Wärme zersetzt. Zum Zurücktitrieren der über-

schüssigen Lauge wurden 3,75 cbcm Normalsalzsäure verwendet. Somit kamen 6,25 cbcm Normalnatronlauge zur Verwendung, welche einem Wirkungswert von 0,025 gr Natronhydrat entsprechen. Die Umsetzungsgleichung eines Acetylderivats der Säure mit einer Acetylgruppe verlangt theoretisch 6,20 cbcm Normalnatronlauge, welche 0,0248 gr Natronhydrat entsprechen.

6. Die Acetylderivate der Ester.

a. Acetylderivat des Methylesters.

Ein Versuch auch Acetylderivate der Ester darzustellen, war ebenfalls von Erfolg begleitet.

Zu diesem Zwecke wurde der Methylester mit überschüssigem Acetylchlorid im Einschmelzrohr ca. 3 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Beim Öffnen der Bombe war starker Druck und Salzsäuregas zu konstatieren. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids hinterblieben schwach gelblich gefärbte, rhombische Blättchen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Äther erhielt ich wasserhelle, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 109°. Derselbe veränderte sich nicht mehr.

Die Elementaranalyse dieses Körpers lieferte folgende Resultate:

C.	H.	N.
38,78	3,81	22,55

Theoretisch verlangt die Formel $C_6 H_7 N_3 O_4$ die Zahlen:

C.	H.	N.
38,92	3,72	22,70

b. Das Acetylderivat des Äthylesters.

Dasselbe wurde auf gleiche Weise durch längeres Erwärmen des Esters mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbad unter Druck erhalten. Nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids hinterblieben strahlig angeordnete Nadeln,

nicht unähnlich denen des unveränderten Äthylesters. Nachdem der Körper mehrmals aus Petroläther, dann aus absolutem Äther umkrystallisiert worden war, bildete er klare, prismatische Kryställchen, die einen Schmelzpunkt von 94—95° zeigten.

Das Vorhandensein einer Acetylgruppe in der Verbindung wurde auf titrimetrischem Wege festgestellt.

0,3528 gr Substanz wurde durch Erwärmen mit 10 cbcm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zersetzt. Die überschüssige Lauge wurde mittelst $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zurücktitriert. Von derselben wurden 6,52 cbcm verbraucht. Somit waren zur Verseifung des Körpers 3,48 cbcm Normallauge nötig gewesen. Dieselben entsprachen einem Gehalt an Natronhydrat von 0,0139 gr. Die theoretisch berechnete Menge Normalnatronlauge beträgt 3,53 cbcm mit einem Gehalt von 0,0141 gr Natronhydrat.

Leider verhinderte mich die geringe Substanzmenge, die mir zur Verfügung stand, diese Körper näher zu studieren.

Weitere Versuche.

Nur kurz möchte ich ein Anilinsalz erwähnen. Es wurde erhalten, indem man die Säure direkt oder in ätherischer Lösung mit frischdestilliertem Anilin zusammenbrachte und erwärmte. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins hinterblieben kleine Nädelchen, welche beim Waschen mit Äther ihre hellgelbe vom Anilin herrührende Farbe verloren und so rein weisse Kryställchen vom Schmelzpunkt 167—168° darstellten. Aus Wasser krystallisiert der Körper in tafeltörmigen, treppenartig übereinander geschichteten Krystallblättern.

Wiederholte Versuche, durch Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid derselben darzustellen, blieben ohne Erfolg.

Ebenfalls resultatlos waren verschiedene Reduktionsversuche, welche sowohl mit der freien Säure, als auch mit ihren Estern angestellt wurden. Sowohl gelinde Reduktionsmittel als auch Einschmelzen der Substanz mit starker Jodwasserstoffsäure

und Erhitzen unter Druck lieferten kein günstiges Ergebnis. Auf der einen Seite war fast keine Einwirkung zu konstatieren, während auf der andern die Reduktion augenscheinlich zu weit ging.

Eine Bromierung, welcher der Ester unterworfen werden sollte, zeigte, dass Brom auf den Ester in ätherischer Lösung nicht einwirkt. Im Einschmelzrohr mit Brom auf dem Wasserbad erwärmt, war eine Einwirkung bemerkbar, ohne dass das Auftreten von Bromwasserstoff mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnte. Das in Äther schwerlösliche Einwirkungsprodukt war eine weisse, pulverige Masse. Sie zeigte nach gehöriger Reinigung die Erlenmeyer'sche Reaktion auf Brom nicht mehr und erwies sich aus Alkohol und später aus Wasser umkrystallisiert als Säure $C_3 H_3 N_3 O_3$. Brom wirkt somit unter den gegebenen Verhältnissen nicht substituierend sondern verseifend.

Ein näheres Eingehen auf diese eben angeführten Versuche, so sehr die manchen negativen Resultate dazu aufforderten, war bei meiner geringen Materialmenge nicht möglich. Bei der Fortsetzung dieser Versuche hoffe ich, an der Hand von hinreichendem Material diese Reaktionen nochmals mit mehr Erfolg wiederholen zu können. Bei den verschiedenen, die Ausbeute schädigenden Nebenreaktionen, die bei derartigen Versuchen doch zweifellos angenmomen werden müssen, ist für jeden einzelnen eine nicht unerhebliche Quantität der zu untersuchenden Substanz notwendig, um mit Sicherheit einen Schluss auf die Möglichkeit beziehungsweise Unmöglichkeit des Versuchs ziehen zu können. Derartige Substanzmengen sind aber, wie ich früher gezeigt habe, nur mit grossem Aufwand von Zeit und Material zu beschaffen.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Säure.

Nach den bisherigen Versuchen schien es von grossem Wert zu sein, eine Molekulargewichtsbestimmung der Säure vorzunehmen.

Die Elementaranalyse derselben hatte für einen Körper von der einfachsten Formel C H N O gesprochen.

Das weitere Studium der Säure, besonders die Darstellung von Salzen und anderen Derivaten derselben liess die Annahme einer Zusammensetzung nach dem Atomverhältnis $C_3 H_3 N_3 O_3$ nötig erscheinen, wobei natürlich ein beliebiges Vielfaches dieses Verhältnisses nicht ausgeschlossen war.

Ich führte die Bestimmungen nach der Methode von Raoult aus durch Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels nach Zugabe der Säure respektive eines Derivates derselben. Ich bediente mich hiebei des von Beckmann angegebenen Apparates.

Wegen seiner grossen Löslichkeit in Eisessig führte ich die Versuche mit dem Methylester der Säure aus, welcher nochmals einer peinlichen Reinigung unterzogen wurde und sodann den Schmelzpunkt 117° zeigte.

Auch der verwendete Eisessig wurde vorher durch wiederholtes Ausgefrierenlassen gereinigt und absolut gemacht.

Nachdem der Eisessig für sich einen während mehrerer Bestimmungen konstanten Erstarrungspunkt gezeigt hatte, schritt ich zur Ausführung, indem ich die Substanz, welche zu mehreren Portionen in tarierten Wägegläschen auf $^1/_{10}$ Milligramme genau abgewogen worden war, allmählich zur Lösung brachte und dann die Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs bestimmte.

Bei den Versuchsreihen, die ich erhielt, indem ich je nach einer neuen Beschickung mit Substanz wiederholt den Erstarrungspunkt der Lösung feststellte und von Versuch zu Versuch die Substanzmenge sich von 0,2 gr—1,5 gr steigern liess, ergaben sich folgende Werte für das Molekulargewicht:

I	II	III	IV
118	139	135	152

Es wurde also, wenn man von dem zu nieder gefundenen Wert absieht, das Molekulargewicht zu 145 im Mittel gefunden. Ein Methylester von der Formel $C_3 H_2 N_3 O_3 CH_3$ er-

fordert ein Molekulargewicht von 143, welchem die Zahl 0,271 für die Depression bei 1 gr Substanz in 100 gr Lösungsmittel entspricht. Die experimentell gefundenen Resultate erfordern auf 1 gr Substanz und 100 gr Lösungsmittel umgerechnet für die Depression im Mittel den Wert 0,263.

Somit findet das auf chemischem Wege gefundene Molekulargewicht durch die nach der physikalischen Methode ausgeführten Bestimmungen seine volle Bestätigung.

Die Versuche, das Molekulargewicht der Säure auch auf anderem Wege, etwa nach der A. W. Hofmann'schen Methode zu bestimmen, scheiterten an der geringen Flüchtigkeit derselben und ihrer Derivate. Der Methylester z. B. verdampfte im Vacuum bei 220° (ich verwendete schliesslich als Heizflüssigkeit Diäthylanilin) nur zum Teil und zwar unter starken Zersetzungserscheinungen, wie Verharzung etc.

Über die Konstitution der Säure.

Wenn auch die Ergebnisse meiner Versuche die Konstitution der Säure nicht ganz erhellen, so erlauben sie doch manche Schlüsse auf dieselbe.

Höchst wahrscheinlich ist die Vermutung, dass die Verbindung eine saure „OH“ Gruppe oder „NH“ Gruppe enthält, wenn schon nicht feststeht, ob das Hydroxyl mit einem weiteren Sauerstoffatom als Carboxyl[1]) oder allein an Kohlenstoff gebunden angenommen werden muss.

Die Möglichkeit Acetylderivate der Ester darstellen zu können, berechtigt ferner zu dem Schluss, dass noch ein weiteres vertretbares Wasserstoffatom in dem Körper vorhanden ist.

Sehr nahe liegt der Gedanke an das Vorhandensein einer Nitro- oder Nitrosogruppe, sowohl auf Grund der ganzen Darstellungsweise des Körpers, als besonders auch wegen der Neig-

[1]) Bei der geringen Materialmenge war die Prüfung auf die Anwesenheit einer Carboxylgruppe unmöglich.

ung zur Bildung intensiv gefärbter Produkte. Die Liebermann'sche Reaktion, welche eine Nitrosogruppe durch schöne Blaufärbung der Lösung anzeigt, wenn man die zu untersuchende Substanz mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, das Gemisch in Wasser giesst und mit Alkali übersättigt, erhielt ich nicht.

Zwar haben Victor Meyer und Alois Janny[1]) festgestellt, dass sich häufig Nitrosofettkörper beim Behandeln nach der Liebermann'schen Vorschrift anders verhalten, indem sie nicht wie die aromatischen Nitrosoverbindungen die charakteristische Blaufärbung liefern, sondern dass bald ungefärbte, bald rote und gelbe Lösungen entstehen. Auch bei meinen Versuchen trat meist eine deutliche Gelbfärbung auf, sodass trotz Ausbleibens der eigentlichen Reaktionsfarbe an das Vorhandensein einer Nitrosogruppe gedacht werden könnte.

Freilich andere mit dem Körper angestellte Versuche, z. B. das Behandeln mit metallischem Kupfer, wobei kein Auftreten roter Dämpfe beobachtet werden konnte, bestätigten diese Annahme nicht. Eine Isonitrosogruppe wäre aber nicht ausgeschlossen.

In Betreff der sonstigen Atomgruppierung liegt es nahe, anzunehmen, dass die durch das Ausgangsmaterial gegebene Kohlenstoffkette C—C—C unversehrt geblieben ist, ebenso der Sauerstoff an dem mittleren Kohlenstoffatom[2]).

Doch ist nicht ausgeschlossen, dass der Körper durch tiefgreifende, molekulare Umlagerungen entstanden sein kann. Wahrscheinlich bilden sich dabei heterocyklische Verbindungen, wohl Fünferringe, deren Stabilität ganz den widerstandsfähigen Eigenschaften der Säure entsprechen.

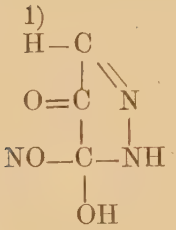
Aus der grossen Zahl der möglichen derartigen Kombi-

[1]) Meyer und Janny, Ber. XV, pag. 1529.

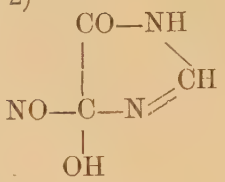
[2]) Dafür spricht die Bildung eines Oxims vom Schmelzpunkt 139 bis 140°, das aber wegen geringer Menge nicht weiter charakterisiert werden konnte.

nationen möchte ich nur einige nicht unwahrscheinliche hervorheben:

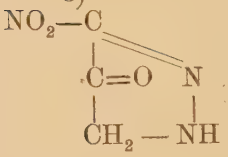
1)



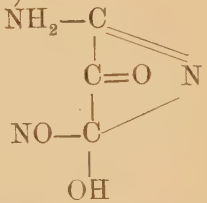
2)



3)



4)



Gerade in Beziehung auf ihre Konstitution ist das Studium dieser Säure höchst interessant und ich werde mir auch weiterhin die Förderung desselben angelegen sein lassen.

Besonders insofern hat unsere Verbindung grosses Interesse, als wir ja in der aliphatischen Reihe schon eine ganze Anzahl von Körpern finden, deren einfachste empirische Zusammensetzung eine Formel mit je einem Atom Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff ausdrückt.

Ich möchte nur an die beiden Cyansäuren, die Isocyansäure oder Carbimid CO . NH und die Normal-Cyansäure CN . OH erinnern. Ferner wäre das aus der letzteren bei Temperaturen über 0^0 explosionsartig entstehende Cyamelid $(CO . NH)_x$ anzuführen.

Weiterhin die Knallsäure $C_2 N_2 O_2 H_2$, welche im freien Zustand nicht bekannt ist, da sie sich schnell in zwei Säuren von gleicher empirischer Zusammensetzung spaltet, und nur in ihren primären, respektive sekundären Salzen Beständigkeit zeigt.

Ferner gehören hierher die Nitroacetonitrile[1]) $CH_2 . NO_2$.

[1]) Steiner, Ber. IX, pag. 782.

CN, zwei Körper, von denen der eine bei 40° schmilzt und der andere im Gegensatz zu dem ersten in Alkohol und Äther unlösliche den Schmelzpunkt 216° zeigt.

Auch die Cyanamidokohlensäure [1]) gehört zu dieser Gruppe von Körpern. Sie bildet Salze nach der Formel $Me_2 C_2 N_2 O_2$ doch keine der Schwermetalle.

Am nächsten liegt der Gedanke an die Verwandtschaft unseres Körpers mit Verbindungen, wir sie die Cyanur- und Fulminursäuren darstellen.

Was die Fulminursäure $C_3 N_3 O_3 H_3$ betrifft, so bildet sie wie unsere Säure nur primäre Salze, die auch sonst, soweit sie dargestellt sind, Ähnlichkeit mit denen der unsrigen zeigen. Im Gegensatz zu dieser ist die Fulminursäure in Wasser leicht löslich und verpufft bei 145°. Je nach dem Erhitzen des Silbersalzes der Fulminursäure unter Druck entweder auf 80 bis 90° oder auf 100° mit Jodäthyl gelang es Seidel [2]) auch Ester derselben darzustellen, welche sich durch ihre Schmelzpunkte 133° und 155°, sowie durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Lösungsmittel z. B. Alkohol unterscheiden. Durch Erhitzen mit wasserfreiem Ammoniak gelang es diesem Forscher [3]) aus dem Ester vom Schmelzpunkt 155° ein Amid der Fulminursäure zu erhalten, während der andere Ester auf gleiche Weise behandelt desoxyfulminursaures Ammoniak lieferte. Dieses Amid ist im Gegensatz zu dem meiner Säure in heissem Wasser sehr schwer löslich und zerfällt erst über 250° unter Blausäureentwicklung. Diesen Derivaten der Fulminursäure, sowie einem andern von Ehrenberg [4]) dargestellten Amid gegenüber zeigt sich unsere Säure als eine scharf charakterisierte, eigenartige Verbindung.

Auch die ebenfalls von Ehrenberg beschriebene α-Iso-

[1]) Meyer Journ. f. prakt. Chemie 18, pag. 419.
[2]) P. Seidel, Ber. XXV, pag. 431.
[3]) P. Seidel, Ber. XXV, pag. 2756.
[4]) Ehrenberg, Journ. f. prakt. Chemie, 30, pag. 38 u. ff.

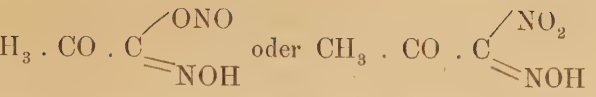
fulminursäure[1]) unterscheidet sich von unserem Körper durch Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und dem Umstand, dass sie nicht schmilzt. Ebenso ist eine der ebengenannten Säure in der Hauptsache ähnliche β-Isofulminursäure[2]) durch den Gehalt von Krystallwasser und durch einen Schmelzpunkt von 188° von meiner Säure verschieden.

Von den verschiedenen isomeren Cyanursäuren möchte ich ausser der normalen, die nur in ihren Äthern bekannt ist, das Tricarbimid erwähnen, eine Cyanursäure[3]) von der Formel $C_3 N_3 O_3 H_3 + 2H_2O$, welche dreibasisch ist und schliesslich die Isocyanursäure[4]) $C_3 N_3 O_3 H_3 + 3H_2O$, welche bei 81° schmilzt und primäre, sekundäre und tertiäre gefärbte Salze, wie z. B. ein zinnoberrotes, explosives Silbersalz bildet.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist unsere Säure mit keinem der erwähnten Körper identisch und dürfte wahrscheinlich ein neues und zwar sehr beständiges, durch charakteristische Merkmale ausgezeichnetes Glied dieser Reihe darstellen.

Was den Kondensationsvorgang zwischen dem Öl und Ammoniak anbelangt, so ist es mir leider nicht gelungen, weiter Licht in denselben zu bringen, da sich die Hoffnung das Zwischenprodukt in so grossen Mengen zu erhalten, dass an eine Isolierung desselben hätte gedacht werden können, nicht erfüllte. Es dürfte jedoch als sicher angenommen werden, dass bei der Darstellung des Öles nach meiner Methode vorzugsweise der von Hell und Apetz angenommenen Aldehyd CHO . CO . CH: NOH entsteht, ohne freilich das einzige Produkt zu sein, da jedenfalls noch weitere Körper mitentstehen und darunter sicher auch, wenngleich in geringen Mengen, die von Behrend und Schmitz angenommene Verbindung:

[1]) Ehrenberg, Journ. f. prakt. Chemie, 30, pag. 38 u. ff.
[2]) Scholvien, Journ. f. prakt. Chemie, 32, 474 u. ff.
[3]) Hofmann, Ber. III, pag. 770.
[4]) Scholvien, Journ. f. prakt. Chemie 32, pag. 464 u. ff.



Durch Kombination dieser beiden Körper gelang es ja, wie oben angeführt, ein Kondensationsschema aufzustellen, dessen Resultat mit den analytischen Ergebnissen im Einklang stand.

Eine weitere Stütze für unsere Annahme, dass in dem durch Oxydation mit Salpetersäure entstehenden Acetonderivat keine Methylgruppen mehr enthalten sein können, mag der Umstand beibringen, dass bei der Oxydation der Ammoniakverbindung keine Spur von Essigsäure nachgewiesen werden konnte, dass also dasselbe auch keine Methylgruppe enthielt.

Der Grund, dass das der Menge nach reichlichere Öl, welches beim Arbeiten nach der Sandmeyer'schen Vorschrift erhalten wird, beim Zusammenbringen mit Ammoniak geringere Ausbeuten an Ammoniakverbindung liefert, darf wohl als auf der schwächeren oxydativen Wirkung der salpetrigen Säure beruhend angesehen werden, welche durch vorwiegende Bildung von Körpern nach der Behrend'schen Annahme, also von Isonitrosoaceton etc., die noch Methylgruppen enthalten, das Entstehen unseres Kondensationsprodukts mit Ammoniak hemmt.

Behrend und Schmitz[1]) hatten damals die Bestandteile des Öls nicht als solche isolieren können, sondern waren durch das Verhalten desselben gegenüber verschiedenen Reagentien zu der Annahme geführt worden, dass in ihrem öligen Produkt in grösseren Mengen der oben angeführte Körper, also ein Nitrosoxylisonitrosoaceton oder eine Acetylmethylnitrolsäure enthalten sein müsse.

Es gelang später Behrend und Tryller[2]) den Körper

[1]) Behrend und Schmitz, Ber. XXVI, pag. 626.
„ „ „ Annal. der Chemie 277, pag. 210.
[2]) Behrend und Tryller, Annal. d. Chem. 283, pag. 209 u. ff.

zu isolieren und als Acetylmethylnitrolsäure $CH_3 . CO . C(NO_2)(NOH)$ zu charakterisieren, eine Verbindung, welche zwar gut krystallisiert, aber sehr leicht zersetzlich ist.

Sie fanden damit ihre Ansicht bestätigt, dass die Ketone zunächst durch die salpetrige Säure in Isonitrosoketone übergeführt werden, welche dann durch die Salpetersäure weiterhin eine Nitrierung erfahren. Den Vorgang dachten sie sich etwa nach folgenden Gleichungen verlaufend:

I. $CH_3 . CO . CH_3 + HNO_2 = CH_3 . CO . C(H)(NOH) + H_2O$

II.a $CH_3 . CO . C(H)(NOH) + HNO_3 = CH_3 . CO . C(NO_2)(NOH) + H_2O$

b. $CH_3 . CO . C(H)(NOH) + H_2O + 3\,HNO_3 = CH_3\,COOH + HCOOH + 4\,HNO_2$

und

$CH_3 . CO . C(H)(NOH) + 4\,HNO_3 = CH_3\,COOH + CO_2 + 5\,HNO_2$

IIIa. $CH_3 . CO . C(NO_2)(NOH) + 2\,H_2O + 2\,HNO_3 = CH_3\,COOH + HCOOH + 4\,HNO_2$

b. $CH_3 . CO . C(NO_2)(NOH) + H_2O + 3\,HNO_3 = CH_3\,COOH + CO_2 + 5\,HNO_2$

Die Reaktion ist insofern eine fortlaufende, welche nach Verbrauch der zugegebenen Menge salpetriger Säure nicht stillsteht, als für ein Molekel zerstörten Isonitrosoacetons 4—5 Molekel salpetriger Säure gebildet werden, welche ihrerseits wieder 4—5 Molekel Isonitrosoaceton liefern.

Der sowohl von Behrend und Schmitz, als auch von Behrend und Tryller bei Darstellung des Öles eingeschlagene Weg war ein ganz anderer als der meinige. Es schien deshalb von Interesse zu sein, das Verhalten ihres Öles und des aus ihm isolierten Körpers nach meiner Methode der Einwirkung von Ammoniak gegenüber zu studieren, ob nicht vielleicht die erhaltenen Resultate zur Erklärung der Vorgänge, welchen unser Ammoniakprodukt seine Entstehung verdankt, beitragen könnten.

Bei diesen Untersuchungen arbeitete ich nach der neueren Vorschrift von Behrend und Tryller. Diese Forscher überschichteten nicht mehr wie früher Aceton mit Salpetersäure, sondern mischten diese Reagentien, indem sie ca. 21 ccm Aceton und ca. 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 in Glascylindern unter leichter Kühlung zusammenbrachten. Zu dem Gemisch werden dann noch 8—10 Tropfen konzentrierter rauchender Salpetersäure gegeben, da nach den oben angeführten Erfahrungen die Anwesenheit von salpetriger Säure notwendig ist, um die Reaktion sowohl einzuleiten, als auch im Gang zu erhalten.

Mehrere auf diese Weise beschickte Cylinder wurden in Wasser von Zimmertemperatur gestellt und etwa 8 Tage sich selbst überlassen, da eine zu frühe Verarbeitung bei den entstehenden leichtzersetzlichen Körpern sich verbot, ein längeres Stehenlassen des Reaktionsgemisches dagegen die Ausbeute an Öl günstig beeinflusste. Die anfangs lebhafte Gasentwicklung liess langsam nach und hörte schliesslich ganz auf, wobei der Geruch nach Aceton immer mehr verschwand und einem eigentümlich säuerlichen, erfrischenden Platz machte.

Die Flüssigkeit, welche am Schluss der Reaktion eine mehr oder weniger gelb-braune Färbung zeigte, wurde in Wasser gegossen, worauf sich das Öl ausschied, das dann durch Ausschütteln mit Äther in einen wasser- und einen ätherlöslichen Teil zerlegt wurde. Nach den Erfahrungen von

Behrend und Tryller schieden sich beim Verdunsten des Äthers im trockenen Luftstrom reichlich Krystallblätter der Acetylmethylnitrolsäure ab, deren Menge sich beim Stehen in einer flachen Schale über Kali und Schwefelsäure im Vacuum bei niedriger Temperatur vermehrte.

Ich war bei meinen mehrere Mal wiederholten Versuchen, welche ich genau nach der gegebenen Vorschrift ausführte, nicht so glücklich, grössere Mengen dieses Körpers zu erlangen. Die Ausbeuten waren so gering, dass ich den mit ihnen angestellten Versuchen betreffend das Verhalten des Körpers gegen Ammoniak keinen grossen Wert beimessen möchte, obgleich diese Acetylmethylnitrolsäure, soweit meine Beobachtungen reichen, sich Ammoniak gegenüber wesentlich anders verhält, als das nach meiner Vorschrift erhaltene Öl.

Im Gegensatz dazu zeigt das nach dem Verfahren von Behrend und Tryller gewonnene Öl, wenn es nach dem Eingiessen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser nicht mit Äther extrahiert wird, sondern nach kurzem Waschen mit Wasser nach meiner Methode in Ammoniak gegossen wird, dieselbe Rotfärbung und dieselben heftigen Reaktionserscheinungen, beim Auflösen in Ammoniak, wie unser Öl. Aus der erkaltenden Lösung schied sich freilich in geringerer Quantität das bekannte Kondensationsprodukt aus.

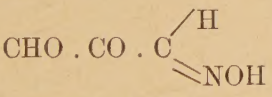
Den Grund, warum meine Versuche in dieser Richtung misslangen, konnte ich nicht ermitteln. Dieselben fielen in die Zeit von Mitte Juli, so dass es nahe liegt, der hohen Temperatur der Umgebung die Schuld beizumessen. Aber auch bei längerem Stehen des Öles in einem Raum von gleichmässiger, nicht zu kühler Temperatur war der Erfolg kein günstigerer. Ebenso versagte ein Versuch, bei dem ich das Öl mehrere Tage im Eisschrank stehen liess. In der Annahme, dass sich der Körper im Zustand der Überschmelzung befinden möchte, gab ich zu dem Öl einige Krystalle der Acetylmethylnitrolsäure, aber ohne dass eine Ausscheidung von weiteren Krystallen

dieses Körpers erfolgt wäre. Sobald dann die Masse wieder in die gewöhnliche Temperatur gebracht wurde, zeigten sich immer deutliche Erscheinungen der beginnenden Zersetzung.

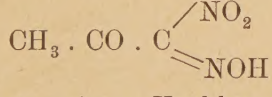
Ich liess bei diesen Versuchen die Vorschläge, welche Behrend und Tryller machen, um dem Öl seine grosse Zersetzlichkeit zu nehmen, nicht ausser Acht und behandelte dasselbe regelmässig vor dem Ausäthern mit Natriumbisulfit, verdunstete die scharf getrocknete, ätherische Lösung nicht vollständig, sondern versetzte sie, nachdem sie konzentrierter war, mit Petroläther, in welchem sich nach den Erfahrungen von Behrend und Tryller die Acetylmethylnitrolsäure schwierig oder gar nicht löst.

Nichtsdestoweniger möchte ich daran festhalten, dass auf diesem oder ähnlichem Wege weitere wichtige Aufschlüsse über das Oxydationsprodukt und die dasselbe zusammensetzenden Körper erlangt werden können. Dieselben dürften dann auch auf das Kondensationsprodukt mit Ammoniak, seine Entstehung und Konstitution ein erwünschtes Licht werfen.

Es stehen sich hier zwei Hauptverfahren gegenüber, nach welchen aus Aceton durch verschiedenartige Behandlung mit salpetriger Säure und Salpetersäure zwei ähnliche Gemische oxydierter Acetonderivate entstehen. Nach den bisherigen Ergebnissen muss als sicher angenommen werden, dass sich bei jeder der beiden Arbeitsmethoden ein Körper neben den andern mitentstehenden Produkten vorwiegend bildet und zwar bei der einen der Isonitrosoaldehyd:



und bei der andern die Acetylmethylnitrolsäure:



Wenn auch bei meinem Verfahren die oft trotz aller Vorsicht schwankenden Ausbeuten an Ammoniakverbindung

auf eine nicht immer gleichmässige Zusammensetzung des öligen Produkts hinzuweisen scheinen und dasselbe durch seine grosse Zersetzlichkeit manche Schwierigkeit bei der Untersuchung bietet, so glaube ich doch, dass mit Verwertung der bisherigen Resultate und vor allem an der Hand von genügendem Material durch vergleichende Versuche mit dem nach beiden Methoden gewonnenen Öl ein erfolgreiches Studium dieser interessanten Körper möglich ist.